



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 412 587 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90201697.1**

51 Int. Cl.⁵: **C10K 1/06, C10K 1/08,
C10K 1/10, C10J 3/84**

22 Anmeldetag: **27.06.90**

30 Priorität: **11.08.89 DE 3926575**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.91 Patentblatt 91/07

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES GB IT

71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)**

72 Erfinder: **Lath, Erhard
Kant-Strasse 9
D-6103 Griesheim(DE)**

54 **Verfahren zum Reinigen von Rohbrenngas aus der Vergasung fester Brennstoffe.**

57 Das aus der Vergasung kommende Rohgas wird auf Temperaturen von 150 bis 400 °C gekühlt und mit einem NH₃-Gehalt von mindestens 0,1 Vol.-% in eine Sprühtrocknungszone geleitet. Der Sprühtrocknungszone gibt man Rückführwasser auf, das vollständig verdampft wird. Das wasserdampfhaltige Rohgas aus der Sprühtrocknungszone leitet man durch einen Filter, scheidet darin einen Teil der Feststoffe und der Halogenverbindungen trocken ab und führt das Rohgas anschließend durch eine Sättigungszone. In der Sättigungszone wird das Rohgas mit versprühtem Wasser in direkten Kontakt gebracht, mit Wasserdampf gesättigt und auf Temperaturen von 50 bis 90 °C abgekühlt. Aus der Sättigungszone zieht man salz- und feststoffhaltiges Wasser mit einem pH-Wert von 7,5 bis 9,5 ab und gibt es der Sprühtrocknungszone als Rückführwasser auf. Das Rohgas aus der Sättigungszone wird zum Entfernen von staub- und salzhaltigen Flüssigkeitströpfchen nachbehandelt.

EP 0 412 587 A1

VERFAHREN ZUM REINIGEN VON ROHBRENNNGAS AUS DER VERGASUNG FESTER BRENNSTOFFE

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen des Rohgases aus der Vergasung fester Brennstoffe, insbesondere kohlenstoffhaltiger Abfälle, mit sauerstoffhaltigem Vergasungsmittel, wobei ein Kohlenoxide, Wasserstoff und Methan sowie als Verunreinigungen Staub, NH_3 und Halogenwasserstoffe enthaltendes Rohgas mit Temperaturen von etwa 500 bis 1200 °C erzeugt wird. Der Vergasung kann auch Müll

5 aufgegeben werden.
Die Vergasung von Kohle, kohlenstoffhaltigen Abfällen und auch Müll ist bekannt und z.B. im US-Patent 4 032 305 beschrieben. Problematisch ist hierbei die Reinigung des Rohgases aus der Vergasung, für die es an sich bekannte Verfahren gibt, wobei aber zusätzliche Abfallstoffe erzeugt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus dem Rohgas NH_3 , HCl , HF und Staub auf einfache
10 Weise so zu entfernen, daß die Menge an zu beseitigenden Verunreinigungen möglichst gering ist. Beim eingangs genannten Verfahren gelingt dies dadurch, daß man das Rohgas auf Temperaturen von 150 bis 400 °C kühlt, das gekühlte Rohgas mit einem NH_3 -Gehalt von mindestens 0,1 Vol.-% in eine Sprühtrocknungszone leitet und mit darin versprühtem Rückführwasser in Kontakt bringt, wobei das Rückführwasser vollständig verdampft wird, daß man das wasserdampfhaltige Rohgas aus der Sprühtrocknungszone mit
15 Temperaturen von 80 bis 250 °C durch ein Filter leitet, im Filter mindestens 80 Gew.-% der im Rohgas im Filtereingang enthaltenen Feststoffe und mindestens 50 Gew.-% der Halogenverbindungen trocken abtrennt, daß man das Rohgas aus dem Filter durch eine Sättigungszone leitet, in welcher man das Rohgas mit versprühtem Wasser in direkten Kontakt bringt, das Rohgas dabei mit Wasserdampf sättigt und auf Temperaturen von 50 bis 90 °C abkühlt, aus der Sättigungszone salz- und feststoffhaltiges Wasser mit
20 einem pH-Wert von 7,5 bis 9,5 ableitet und der Sprühtrocknungszone als Rückführwasser aufgibt, und daß man das Rohgas aus der Sättigungszone zur Entfernung von Staub und salzhaltigen Flüssigkeitströpfchen nachbehandelt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren weist das in die Sprühtrocknungszone eintretende Rohgas einen erheblichen Gehalt an NH_3 von mindestens 0,1 Vol.-% bis zu etwa 1 Vol.-% auf. Dieser NH_3 -Gehalt ergibt
25 sich im Rohgas zumeist ohne weiteres bereits dadurch, daß man die Brennstoffe nicht verbrennt, sondern vergast, wobei die dafür nötige Energie durch partielle Oxidation geliefert wird. Als Vergasungsmittel dient neben Sauerstoff, Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft zumeist auch Wasserdampf, der teilweise durch CO_2 ersetzt sein kann.

Der Heizwert des bei der Vergasung entstehenden Gases kann in einer Verbrennungsanlage und z.B.
30 auch in einem Kraftwerk genutzt werden. Hierbei ist es wichtig, daß man das rohe Brenngas auf kostengünstige Weise und doch genügend intensiv reinigt. Beim Verfahren der Erfindung führt die Reinigung des Rohgases nicht zu einem verschmutzten Abwasser, das selbst wieder gereinigt werden müßte. Das Verfahren kann vollständig ohne Zugabe von Chemikalien durchgeführt werden, wenn nur dafür gesorgt ist, daß der NH_3 -Gehalt im Rohgas im Eingang zur Sprühtrocknungszone ausreichend hoch ist. Bei
35 der Vergasung von Abfällen und kommunalem Müll ist das in aller Regel bereits ohne Zugabe von Fremd- NH_3 der Fall.

Für das Verfahren ist es sehr wichtig, daß man in der Sprühtrocknungszone Temperaturen von 80 bis 250 °C einhält. Unter diesen Bedingungen entstehen aus NH_3 , HCl und HF Ammoniumhalogenide direkt aus der Gasphase und werden durch Desublimation und Anlagerung an vorhandene Feststoffpartikel in
40 fester und trockener Form abgeschieden. Die so gebildeten Agglomerate lassen sich dann leicht ausfiltern.

Schwermetalle oder Schwermetallverbindungen desublimieren ebenfalls, lagern sich in der Sprühtrocknungszone bevorzugt an den desublimierten Halogenpartikeln und an dem mit dem Rohgas herangeführten Staub an und können so in ausreichendem Maß ebenfalls aus dem Gas entfernt werden.

Durch den ausreichend hohen NH_3 -Gehalt im Rohgas und durch das in das Rückführwasser eingebrachte Ammoniak liegt der pH-Wert im Wasser bei 7,5 bis 9,5, so daß man für die Anlagen und Rohrleitungen billigen C-Stahl verwenden kann. Eine Kostensenkung durch Energieersparnis ist auch dadurch gegeben, daß man insgesamt mit einer relativ geringen Wassermenge sowohl in der Sprühtrocknungszone als auch in der Sättigungszone auskommt.

Das Gas aus der Sättigungszone enthält vor allem noch Staub und salzhaltige Flüssigkeitströpfchen, so
50 daß eine Nachbehandlung nötig wird. Für diese Nachbehandlung eignen sich vor allem ein Naßelektrofilter, ein Naßwäscher, ein Tropfenabscheider, wobei letzterer auch einem Naßwäscher nachgeschaltet sein kann, oder ein Kondensator. Wichtig ist hierbei die Entfernung des Staubes und der salzhaltigen Flüssigkeitströpfchen ohne Zugabe von Chemikalien. Das dabei anfallende, staub- und salzhaltige Wasser wird ebenfalls in die Sprühtrocknungszone geleitet.

Weitere Einzelheiten und Ausgestaltungen des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert.

Im Vergasungsreaktor (1) werden feste Brennstoffe, z.B. Kohle oder Biomasse, oder auch kohlenstoffhaltige Abfälle, die in der Leitung (2) herangeführt werden, mit Luft aus der Leitung (3) vergast. Bei den Abfällen kann es sich z.B. um kommunalen Müll handeln. Als Vergasungsmittel kann man dem Reaktor (1) auch noch Wasserdampf aufgeben, der aus der Leitung (4) kommt. Die Vergasungsluft kann mit Sauerstoff angereichert sein, man kann auch nur mit technisch reinem Sauerstoff zusammen mit Wasserdampf arbeiten. Im in der Zeichnung dargestellten Verfahren werden die Brennstoffe oder der Müll in der zirkulierenden Wirbelschicht vergast, die Vergasung kann aber auch in der Wirbelschicht, im Flugstrom oder im Festbett erfolgen. Als Vergasungsreaktor ist auch der Etagenofen möglich.

Ein Gemisch aus Rohgas und Feststoffen gelangt durch den Kanal (6) zu einem Zyklon (7), wo der Hauptteil der Feststoffe aus dem Gas abgeschieden wird. Anstelle von nur einem Zyklon (7) kann man auch mehrere Zykclone parallel-oder hintereinanderschalten. Die Feststoffe führt man dann durch die Leitungen (8) und (9) zum Teil zum Vergasungsreaktor (1) zurück und kann einen Überschuß in der Leitung (10) abziehen. Durch die Leitung (5) erfolgt der Abzug von Asche direkt aus dem Reaktor (1).

Das staubhaltige Rohgas, das brennbare Komponenten sowie NH_3 , HCl und üblicherweise in geringer Menge auch HF enthält, verläßt den Zyklon (7) in der Leitung (12) mit Temperaturen im Bereich von etwa 500 bis 1200 °C. Im Wärmeaustauscher (13) erfolgt eine erste indirekte Kühlung, wobei man die abgeführte Wärme z.B. zum Vorwärmen der Vergasungsluft in der Leitung (3) verwenden kann. Der besseren Übersichtlichkeit wegen wurde diese Möglichkeit in der Zeichnung nicht dargestellt. Eine weitere Kühlung kann im Wärmeaustauscher (14) erfolgen, falls dies zweckmäßig ist.

Vom Wärmeaustauscher (14) gelangt das vorgekühlte Rohgas mit Temperaturen von 150 bis 400 °C in der Leitung (16) zu einem Sprühtrockner (17). Hierbei wird darauf geachtet, daß der NH_3 -Gehalt im Rohgas der Leitung (16) mindestens 0,1 Vol.-% beträgt und für die Umsetzung mit den im Rohgas befindlichen Halogenwasserstoffen in mehr als ausreichender Menge vorhanden ist. Üblicherweise enthält das Rohgas aus der Abfallvergasung genügend NH_3 , doch wenn der NH_3 -Gehalt zu niedrig ist, kann man Fremd- NH_3 zudosieren. In das aus der Leitung (16) kommende heiße Rohgas sprüht man im Sprühtrockner (17) Rückführwasser aus der Leitung (18) ein. Dieses Wasser führt Halogenverbindungen, Schwermetallverbindungen und Staub mit sich, die an anderer Stelle aus dem Rohgas ausgewaschen wurden. Der pH-Wert des Rückführwassers liegt deshalb im Bereich von 7,5 bis 9,5. Ebenfalls im Sprühtrockner (17) versprüht man Wasser aus der Leitung (19), das kaum Verunreinigungen enthält. Es wird besonders darauf geachtet, daß man dem Sprühtrockner (17) keine weiteren Chemikalien zuführt. Eine solche Chemikalienzugabe würde nur dazu führen, größere Mengen an Abfallstoffen entsorgen zu müssen.

Im Sprühtrockner (17) wird das gesamte eingebrachte Wasser verdampft, wobei in Gegenwart der zurückgeführten Feststoffe und Salze NH_3 , HCl und HF miteinander zur Bildung Ammoniumhalogenide enthaltender Agglomerate reagieren. Gleichzeitig führen die Bedingungen im Sprühtrockner dazu, daß Aerosole vermieden werden, was besonders durch die Zufuhr von Kondensationskeimen mit dem Rückführwasser der Leitung (18) bewirkt wird.

Mit einer Temperatur im Bereich von 80 bis 250 °C gelangt ein Gemisch aus Rohgas und Feststoffen durch die Leitung (20) zu einem Filter (21). Bei diesem Filter, in welchem die Feststoffe aus dem Gas trocken abgeschieden werden, kann es sich z.B. um ein Schlauchfilter, ein Kerzenfilter, ein Elektrofilter oder aber um einen oder mehrere Zykclone handeln. Wichtig ist, daß man im Filter (21) mindestens 80 Gew.-% der im Rohgas in der Leitung (20) herangeführten Feststoffe und mindestens 50 Gew.-% der Halogenverbindungen abtrennt, die man in der Leitung (22) abführt. Üblicherweise werden im Filter (21) auch mindestens 50 Gew.-% der Schwermetalle abgetrennt. Die Feststoffe in der Leitung (22), deren Menge durch Vermeiden einer Zugabe von Fremdchemikalien nicht vergrößert wurde, müssen entfernt und deponiert werden.

Das teilentstaubte Rohgas strömt nun in der Leitung (24) zu einer Sättigungszone (25), in welche man durch die Leitung (23a) Wasser einsprüht. Hierdurch wird das Rohgas weiter gekühlt, mit Wasserdampf gesättigt und erneut teilweise entstaubt. Insbesondere Halogen- und Schwermetallverbindungen werden durch das eingesprühte Wasser wirkungsvoll entfernt. Aus dem Sumpf (25a) der Sättigungszone zieht man salz- und feststoffhaltiges Wasser ab, das einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9,5 aufweist. Dieses Wasser führt man durch die Leitungen (18 a) und (18) zurück zum Sprühtrockner (17). Das Gas, das die Sättigungszone (25) in der Leitung (26) verläßt, hat nur noch eine Temperatur im Bereich von 50 bis 90 °C.

Für die nun noch notwendige Nachbehandlung wurde in der Zeichnung ein Naßelektrofilter (27) vorgesehen, das mit Wasser aus der Leitung (28) beaufschlagt wird. Staub- und salzhaltiges Wasser zieht man in der Leitung (29) ab und gibt es dem Rückführwasser der Leitung (18) zu. Abweichend von der Zeichnung kann man das Naßelektrofilter (27) durch einen Naßwäscher und/oder durch einen Tropfenabscheider ersetzen.

Entstaubtes, wasserdampfhaltiges Gas gelangt vom Elektrofilter (27) in der Leitung (30) zu einem

Kondensator (31), in welchem der Wasserdampf durch indirekte Kühlung teilweise kondensiert und damit entfernt wird. Das Kondensat, bei dem es sich um ziemlich sauberes Wasser handelt, führt man in der Leitung (32) ab und verteilt es auf die Leitungen (23) und (19), ein Teilstrom kann auch über die Leitung (33) zurückgeführt und als Spülwasser durch den Kondensator geleitet werden. Im Kondensator (31), der
 5 hinter einem Naßelektrofilter auch weggelassen werden kann, läßt sich durch Einstellen des Wasserdampfgehalts im Gas dessen Brennwert regulieren. In der Leitung (35) steht gereinigtes Brenngas zur Verfügung, das man z.B. in einem Kraftwerk nutzen kann. Vor der Nutzung kann man das Gas durch indirekten Wärmeaustausch mit dem Rohgas der Leitung (12), z.B. im Wärmeaustauscher (14), erwärmen. Durch das
 10 Reinigungsverfahren der Erfindung ist es ohne weiteres möglich, in der Leitung (35) ein Brenngas zur Verfügung zu stellen, das pro Nm³ Höchstwerte an HCl von 10 mg sowie von Staub, HF und Schwermetallen von höchstens jeweils 1 mg aufweist.

Beispiel

15 In einer der Zeichnung entsprechenden Anlage wird Abfall, bestehend aus einem Gemisch aus kommunalem Müll, Gewerbemüll und Klärschlamm, vergast. In der Anlage fehlen die in der Zeichnung dargestellten Leitungen (4), (10) und (33). Pro Stunde vergast man 6 500 kg Abfall mit 8 000 Nm³ in der
 20 Leitung (3) zugeführter Luft, die im Wärmeaustauscher (13) auf 600 °C vorgewärmt wurde. Die Elementaranalyse des Abfalles ist folgende:

C	31,1 Gew.-%
H	4,6 Gew.-%
O	19,0 Gew.-%
N	0,6 Gew.-%
S	0,2 Gew.-%
Cl	0,4 Gew.-%
H ₂ O	28,0 Gew.-%
Asche	16,05 Gew.-%
Schwermetalle	0,05 Gew.-%

35 Der Abfall hat einen Heizwert von 12 600 kJ/kg. Die Vergasung erfolgt in der zirkulierenden Wirbelschicht bei einem Druck von 1,35 bar, wobei der Vergasungsreaktor (1) eine innere Höhe von 14 m und einen inneren Durchmesser von 2 m aufweist. An den Kanal (6) sind zwei Zyclone (7) angeschlossen. Das in der Leitung (12) dem ersten Wärmeaustauscher (13) mit einer Temperatur von 950 °C und in einer Menge von 15 000 Nm³/h zuströmende Rohgas setzt sich aus folgenden Hauptkomponenten zusammen:

CO	13,6 Vol.-%
H ₂	10,4 Vol.-%
CO ₂	7,1 Vol.-%
CH ₄	1,6 Vol.-%
CnHm	0,7 Vol.-%
N ₂	42,8 Vol.-%
H ₂ S + COS	0,05 Vol.-%
NH ₃ + HCN	0,3 Vol.-%
HCl + HF	0,1 Vol.-%
H ₂ O	23,35 Vol.-%

55 Dieses Rohgas enthält pro Nm³ 10 000 mg inerten Staub und 34 mg Schwermetalle. Bei der Reinigung dieses Rohgases treten in den verschiedenen Leitungen folgende Temperaturen auf:

Leitung	16	18	19	20	26	35
Temperatur (°C)	280	76	69	120	76	69

5

Folgende Wassermengen strömen durch die Leitungen:

10

Leitung	18	19	23a	28	29	32
Menge (kg/h)	750	950	500	500	500	2200

Der Sprühtrockner (17) hat eine Höhe von 6 m und einen Durchmesser von 1,5 m, das nachgeschaltete Filter (21) ist als Schlauchfilter ausgebildet. In der Leitung (22) fallen pro Stunde 180 kg Filterstaub an, die zusammen mit 1 200 kg/h Asche der Leitung (5) aus dem Vergasungsreaktor (1) zu entsorgen sind. Das in der Leitung (35) abströmende, gereinigte Brenngas enthält pro Nm³ weniger als 1 mg Staub, 5 mg NH₄Cl und 1 mg Schwermetalle sowie 1,5 g NH₃. Das Gas wird im Wärmeaustauscher (14) auf 500 °C erwärmt und in einem Kraftwerkskessel verbrannt. Im Kessel, der nach dem Prinzip der zirkulierenden Wirbelschicht arbeitet und auch noch mit Kohle gespeist wird, werden die Schwefelverbindungen in bekannter Weise mittels Kalkstein in die Kesselasche eingebunden.

Ansprüche

25

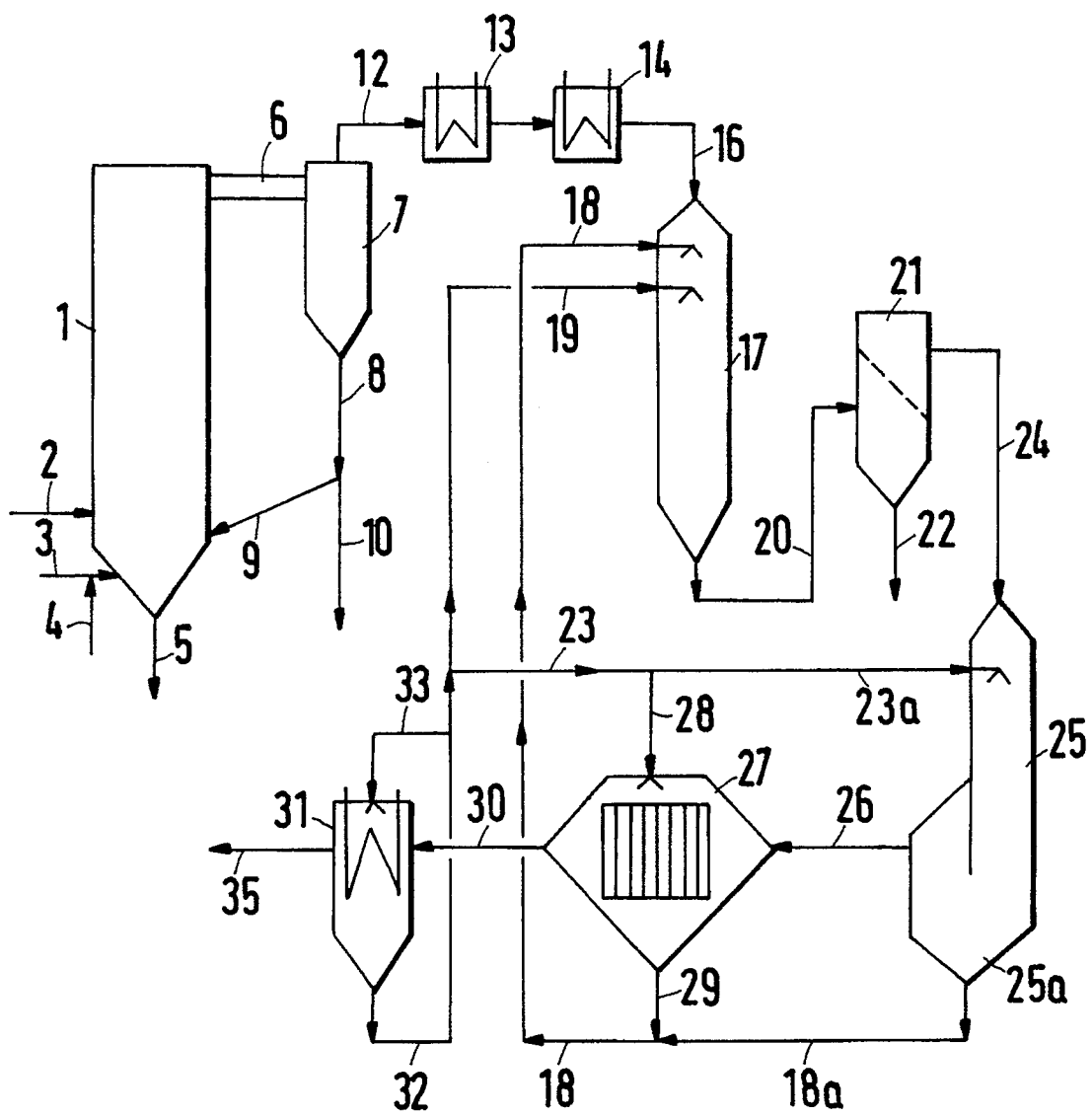
1. Verfahren zum Reinigen des Rohgases aus der Vergasung fester Brennstoffe, insbesondere kohlenstoffhaltiger Abfälle, mit sauerstoffhaltigem Vergasungsmittel, wobei ein Kohlenoxide, Wasserstoff und Methan sowie als Verunreinigungen Staub, NH₃ und Halogenwasserstoffe enthaltendes Rohgas mit Temperaturen von etwa 500 bis 1200 °C erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohgas auf Temperaturen von 150 bis 400 °C kühlt, das gekühlte Rohgas mit einem NH₃-Gehalt von mindestens 0,1 Vol.-% in eine Sprühtrocknungszone leitet und mit darin versprühtem Rückführwasser in Kontakt bringt, wobei das Rückführwasser vollständig verdampft wird, daß man das wasserdampfhaltige Rohgas aus der Sprühtrocknungszone mit Temperaturen von 80 bis 250 °C durch ein Filter leitet, im Filter mindestens 80 Gew.-% der im Rohgas im Filtereingang enthaltenen Feststoffe und mindestens 50 Gew.-% der Halogenverbindungen trocken abtrennt, daß man das Rohgas aus dem Filter durch eine Sättigungszone leitet, in welcher man das Rohgas mit versprühtem Wasser in direkten Kontakt bringt, das Rohgas dabei mit Wasserdampf sättigt und auf Temperaturen von 50 bis 90 °C abkühlt, aus der Sättigungszone salz- und feststoffhaltiges Wasser mit einem pH-Wert von 7,5 bis 9,5 ableitet und der Sprühtrocknungszone als Rückführwasser aufgibt, und daß man das Rohgas aus der Sättigungszone zur Entfernung von Staub und salzhaltigen Flüssigkeitströpfchen nachbehandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachbehandlung des Rohgases aus der Sättigungszone in einem Naßelektrofilter, einem Naßwäscher, einem Tropfenabscheider und/oder in einem Kondensator durchführt und dabei anfallendes Wasser als Rückführwasser der Sprühtrocknungszone aufgibt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das nachbehandelte Gas kühlt, Wasserdampf auskondensiert und mindestens einen Teil des Kondensats in die Sättigungszone leitet.

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 20 1697

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	DE-A-2 646 865 (KRUPP-KOPPERS) * Patentansprüche 1-7; Seite 8, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 11 * ---	1,2	C 10 K 1/06 C 10 K 1/08 C 10 K 1/10 C 10 J 3/84
Y	US-A-4 563 195 (FRAUEN) * Spalte 4, Zeilen 3-56 * ---	1,2	
Y	GB-A-2 088 406 (VER. ELEKTRIZITÄTSSW. WESTFALEN) * Seite 5, Zeile 61 - Seite 6, Zeile 71 * ---	1,2	
A	FR-A-2 562 084 (ELF) * Seiten 9-11 * ---	3	
A	US-A-4 150 953 (WOODMANSEE) ---		
A	WO-A-8 600 332 (BERGWERKS VERBAND) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 K C 10 J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-10-1990	Prüfer WENDLING J.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE ● X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			