



## (12) PATENTSKRIFT

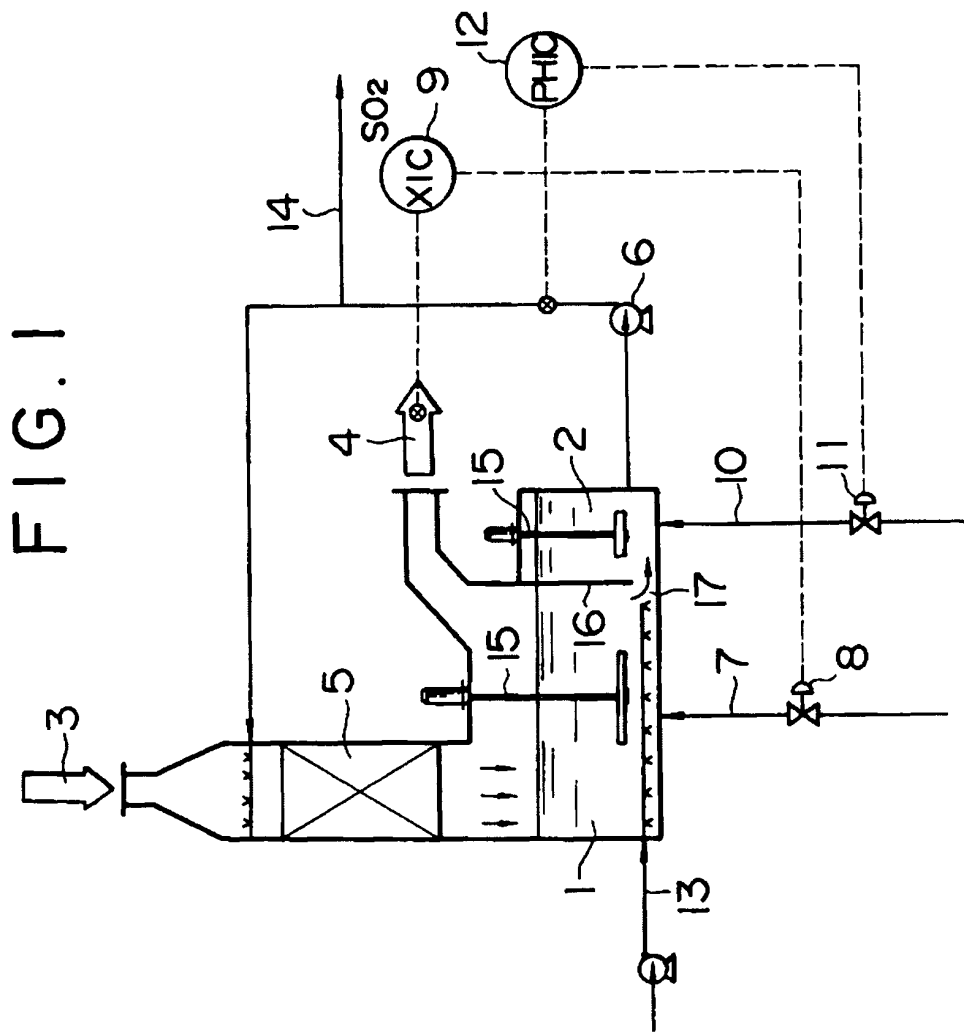
Patent- og  
Varemærkestyrelsen

- 
- (51) Int.Cl<sup>7</sup>: **B 01 D 53/34**
- (21) Patentansøgning nr: **PA 1989 05712**
- (22) Indleveringsdag: **1989-11-15**
- (24) Løbedag: **1989-11-15**
- (41) Alm. tilgængelig: **1990-06-05**
- (45) Patentets meddelelse bkg. den: **2004-04-26**
- (30) Prioritet: **1988-12-02 JP 304006/88**
- (73) Patenthaver: **Mitsubishi Jukogyo Kabushiki Kaisha, 5-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan**
- (72) Opfinder: **Naohiko Ukawa, c/o Hiroshima Technical Institute, Mitsubishi Jukogyo K.K., 6-22, Kanonshin-machi 4-chome, Nishi-ku, Hiroshima, Hiroshima Pref., Japan**  
**Susumu Okino, c/o Hiroshima Technical Institute, Mitsubishi Jukogyo K.K., 6-22, Kanonshin-machi 4-chome, Nishi-ku, Hiroshima, Hiroshima Pref., Japan**  
**Taku Shimizu, c/o Mitsubishi Jukogyo K.K., 5-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan**  
**Kouichiro Iwashita, c/o Mitsubishi Jukogyo K.K., 5-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan**
- (74) Fuldmægtig: **Zacco Denmark A/S, Hans Bekkevolds Allé 7, 2900 Hellerup, Danmark**
- 

- (54) Benævnelse: **Fremgangsmåde til behandling af spildgas indeholdende SO<sub>2</sub>, HF og A1**
- (56) Fremdragne publikationer:  
**GB A 2171400**  
**DE A1 3136155**  
**FR A 31790**

- (57) Sammendrag:

Spildgas med indhold af SO<sub>x</sub> (såsom SO<sub>2</sub>) og HF, således som den kan opstå ved kulforbrænding, behandles med en absorberende væske indeholdende såvel CaCO<sub>3</sub> (opslæmmet) som Ca(OH)<sub>2</sub>, idet man anvender en første opslæmningstank (hvor luftindblæsning finder sted), en anden opslæmningstank, hvortil Ca(OH)<sub>2</sub> tilføres, et absorptionstårn for spildgassen, hvortil væsken føres med pH 5,5-7,0, og endelig tilbageførsel af væsken til den første tank, idet der dog konstant udtages gips af høj renhedsgrad, og idet indholdet af skadelige AlF<sub>x</sub>-forbindelser forbliver på et før reaktiviteten af CaCO<sub>3</sub> ikke generende niveau.



Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til behandling af spildgas, hvilken fremgangsmåde er af den art, der er angivet i krav 1's indledning, og som især benyttes til behandling af spildgas fra forbrænding af kul.

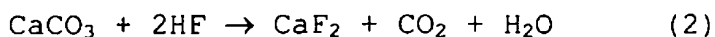
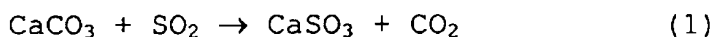
5

Når man gennemfører afsvovling efter kendt metode af spildgas i overensstemmelse med processen af typen våd kalk, kan den derved opnåede spildgas ikke alene indeholde  $SO_x$ , men ligeledes HF som skadelige komponenter. Spildgassen fra forbrænding af kul inkluderer f.eks. ca. 1000 ppm  $SO_x$  og ca. 40 ppm HF.

10

Sådan spildgas behandles i et behandlingstårn til behandling efter den våde type af spildgas under anvendelse af  $CaCO_3$  som  $SO_2$ -absorberende middel til gennemførelse af følgende reaktioner:

15



20

Når spildgassen omfatter en stor mængde støv, indeholder støvet Al som en komponent, der opløses og reagerer med HF til dannelse af et aluminium-fluorid (som i det følgende vil betegnes som  $AlF_x$ ). Det er kendt fra JP A-55-167023, at denne  $AlF_x$  forhindrer kalksten ( $CaCO_3$ ) i at blive opløst. Tilsætningen af et basisk natriumsalt kan imidlertid forhindre denne ulempe, således som det ligeledes er beskrevet i det nævnte offentliggørelsesskrift.

25

Ved at tilsætte basisk natriumsulfat i en mængde, som afhænger af mængden af HF, for at behandle en spildgas indeholdende  $SO_2$  og HF skulle man således kunne opnå en

30

fremgangsmåde, der ikke udviste nogen ulempe pga.  $AlF_x$ . I et sådant tilfælde forbliver det således dannede natrium imidlertid i den absorberende væske, og en formindskelse af mængden af spildevand forårsager derfor en forøgelse af koncentrationen af natrium i den absorberende væske. Når  $SO_2$  indvindes i form af gips, har renheden af det indvundne gips derfor en tilbøjelighed til at blive nedsat ved den samtidige tilstedeværelse af natrium.

10 I JP A 60-122029 omtales ligeledes en anden fremgangsmåde, som ikke udviser nogen ulempe på grund af  $AlF_x$ , idet man på en pulserende måde tilsætter en alkalisk forbindelse til den absorberende væske for midlertidigt at forhøje dennes pH-værdi. Det skal bemærkes, at denne metode kan resultere i en lavere afsvovlnings-effektivitet, som forekommer, skønt kun for en kort tidsperiode, mellem nedsænkningen og genvindingen af afsvovlnings-effektiviteten.

20 Det er fra GB A nr. 2 171 400 kendt at behandle en spildgas indeholdende  $SO_2$  og  $HCl$  ved at absorbere  $SO_2$  og  $HCl$  i en f.eks. Na-holdig absorberende opløsning, der herved bliver sur, og dernæst neutralisere denne ved at tilføre enten  $CaCO_3$  eller  $Ca(OH)_2$  som neutraliserende middel. Ved at holde Na-mængden over Cl-koncentrationen i den absorberende opløsning opnås, at forøgelsen af opløseligheden af  $CaCO_3$  fra tilstedeværelse af  $CaCl_2$  hidrørende fra  $HCl$  i gassen reduceres. Til fjernelse af opløste chlorider bruges flere tanke efter hinanden og chloriderne fjernes efter inddampning som et fast chlorid. Der omtales ikke HF

25

30 og udfældning af  $CaF$ , ligesom der ikke omtales tilførsel af  $Ca(OH)_2$  i den anden opslæmningstank.

Det er fra FR offentliggørelsesskrift nr. 2 137 790 kendt at fjerne HF fra en gas ved at danne en vandig opløsning af HF og dertil sætte  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  eller en blanding af disse, for at udfælde  $\text{CaF}_2$ . Der omtales ikke brug af  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{Ca(OH)}_2$  som svovlabsorbenter.

Det er endvidere fra DE A1 nr. 3 136 155 kendt at fjerne  $\text{SO}_2$  fra  $\text{SO}_2$ -holdige forbrændingsgasser i et absorptionskredsløb, der omfatter en første tank, hvortil  $\text{CaCO}_3$  tilføres, og en anden tank, hvortil  $\text{Ca(OH)}_2$  tilføres for at indstille pH på 6,0-9,0. Der omtales ikke hydrogenhalogenider og deres forstyrrende indflydelse på afsvovlingen.

Det er formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en fremgangsmåde til behandling af spildgas, hvorved man fjerner den skadelige indflydelse af HF og af støv i spildgasserne, opretholder aktiviteten af  $\text{CaCO}_3$ , nedsætter den mængde af kostbart  $\text{Ca(OH)}_2$ , der skal anvendes, og indvinder gips i en særlig ren form.

Formålet opnås ved at udøve den indledningsvis nævnte fremgangsmåde som angivet i krav 1's kendetegnende del.

Den foreliggende opfindelse kan fjerne den skadelige indflydelse af HF og af støv inkluderet i spildgassen, kan opretholde aktiviteten af  $\text{CaCO}_3$ , kan nedsætte mængden af kostbar  $\text{Ca(OH)}_2$ , der nødvendigvis skal anvendes, og fører til indvinding af gips i en særdeles ren form.

Opfindelsen vil i det følgende blive forklaret på grundlag af udførelseseksempler og under henvisning til tegningen.

På tegningen viser fig. 1 et strømningsdiagram, som viser et eksempel på den foreliggende opfindelse. På fig. 2 er vist et strømningsdiagram, der viser sammenligningseksempel 2.

Ved den foreliggende opfindelse anvender man, således som det er beskrevet ovenfor, en absorberende væske omfattende  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{Ca(OH)}_2$  som absorbenter, idet  $\text{Ca(OH)}_2$  sættes til den absorberende væske i en anden opslæmningstank for at blive ført til et absorptionstårn for spildgasserne for at regulere den absorberende væske til at have en pH-værdi i området 5,5-7,0, idet luften til oxidationen blæses ind i den absorberende væske i en første opslæmningstank, til hvilken den absorberende væske fra absorptionstårnet indføres, og den absorberende væske cirkuleres fra den anden opslæmningstank til den første opslæmningstank gennem absorptionstårnet.

Man har foreslået udover de ovenfor nævnte basiske natriumsalte et udvalg af alkaliske forbindelser til at nedbryde  $\text{AlF}_x$ . Dette er fordi Al, som er en komponent i  $\text{AlF}_x$ , omdannes til den faste fase ved hjælp af alkali. Man har nu yderligere undersøgt virkningerne af disse alkaliske additiver, og man har fundet at disse forbindelser er ens med hensyn til virkningen til nedbrydning af  $\text{AlF}_x$ ; men at en betydelig mængde af F efterlades i den absorberende væske, når man anvender Na og Mg som en kilde til alkalitet, og at selv når  $\text{AlF}_x$  en gang nedbrydes ved alkali, genopstår  $\text{AlF}_x$  let i opløst form, dersom pH-værdien bliver lav. Man antager, at dette er fordi brugen af Na og Mg salte medfører produktionen af forholdsvis opløselige forbindelser,

såsom NaF og  $MgF_2$ . På den anden side nedsætter brugen af  $Ca(OH)_2$  koncentrationen af F i den absorberende væske, fordi F ligeledes aflejres i den faste fase som et relativt uopløseligt  $CaF_2$  sammen med Al. Mængden af F, som viser sig igen i den absorberende væske, er som et resultat deraf i stort omfang reduceret. Dette er grunden til, at den absorberende væske indeholdende  $CaCO_3$  og  $Ca(OH)_2$  bliver anvendt som absorbenten ved den foreliggende opfindelse.

10 Man har yderligere undersøgt måden at tilføre  $CaCO_3$  og  $Ca(OH)_2$ , og man har fundet, at virkningen af det omtalte  $Ca(OH)_2$  er bemærkelsesværdig stor, når man anvender to opslæmningstanke til at holde den absorberende væske, som skal anbringes i absorptionstårnet for spildgassen; den absorberende væske cirkuleres fra den anden opslæmningstank til absorptionstårnet, fra dette absorptionsstærn til den første opslæmningstank, og fra den første opslæmningstank til den omtalte anden opslæmningstank. Luften blæses ind i den absorberende væske i den første opslæmningstank til oxidation; og man tilsætter  $Ca(OH)_2$  til den absorberende væske i den omtalte anden opslæmningstank for at regulere pH-værdien deraf inden for området 5,5-7,0.

25 Dette betyder, således som man har fundet, at selv når  $Ca(OH)_2$  sættes til den anden opslæmningstank, nedbrydes  $AlF_x$  ikke i tilstrækkelig grad af  $Ca(OH)_2$  ved en pH-værdi, der er mindre end 5,5, og reaktiviteten af  $CaCO_3$  kan derfor ikke fuldstændig genvindes. Man fandt på den anden side, at selv når mængderne af kilderne til  $AlF_x$  (f.eks. flyveaske og HF), som er indbefattet i spildgassen, ændres, kan man holde reaktiviteten af  $CaCO_3$  stabil ved at regulere

pH-værdien af den absorberende væske i den anden opslæmningstank inden for området 5,5-7,0.

5 Når pH-værdien af den absorberende væske i den anden opslæmningstank er større end 7, bliver oxidationshastigheden for sulfit til sulfat lav til dannelse af calciumsulfit, og man kan derfor ikke indvinde gips med høj renhedsgrad.

10 Når man til den første opslæmningstank sætter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , er mængden af  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  større end den, der sættes til den anden opslæmningstank. Man fandt, at  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  forbruges ved neutralisations-reaktioner, fordi reaktionshastigheden for  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  er større end den tilsvarende for  $\text{CaCO}_3$ .

15 Man har nu fundet, at når man tilsætter til den anden opslæmningstank, bliver den mængde  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , som er krævet til at genvinde reaktiviteten af  $\text{CaCO}_3$  efter nedbrydningen af  $\text{AlF}_x$ , gjort mindst mulig.

20 Ved den foreliggende opfindelse indfører man  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  til den anden opslæmningstank, og den absorberende væske i denne anden opslæmningstank holdes ved en pH-værdi på 5,5-7,0.

25 Calciumsulfit er ligeledes i den omtalte første opslæmningstank oxideret til gips ved hjælp af indblæsning af luft i den absorberende væske.

30 Den foreliggende opfindelse kan, således som det er beskrevet i det forudgående, udelukke den skadelige indflydelse af HF og af støv i spildgasser, opretholde

aktiviteten af  $\text{CaCO}_3$ , nedbringe den mængde kostbar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , der skal anvendes, og føres til indvinding af særdeles rent gips.

## 5 EKSEMPEL

Et eksempel ifølge den foreliggende opfindelse skal forklares under henvisning til fig. 1.

10 Man behandlede først  $200 \text{ m}^3 \text{ N/time}$  spildgas, der kom fra en lille brænder af pulveriseret kul (som ikke er vist på fig. 1), idet man anvendte den metode til behandling af spildgas, som er vist i strømskemaet på fig. 1. Indgangstemperaturen af den behandlede spildgas blev holdt  
15 ved  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  ved hjælp af en varmeveksler (som ikke er vist på fig. 1), og støvkonzentrationen blev reguleret til ca.  $200 \text{ mg/m}^3 \text{ N}$  ved hjælp af et posefilter (som ikke er vist på fig. 1).

20 Indgangskoncentrationerne af  $\text{SO}_2$  og HF var henholdsvis  $1.200 \text{ ppm}$  og  $53 \text{ ppm}$ .

Spildgassen, der skal behandles, blev indført i absorptionstårnet 5 ved hjælp af ledningen 3 og blev udledt  
25 fra en ledning 4 efter fjernelse af  $\text{SO}_2$  og HF fra gassen. Under absorptionstårnet 5 blev anbragt en opslæmningstank 1 (som betegnes som den første opslæmningstank) og en opslæmningstank 2 (som betegnes som den anden opslæmningstank), idet begge indeholdt en absorberende væske.  
30 Den absorberende væske blev sendt fra opslæmningstank 2 til absorptionstårnet 5 ved hjælp af en pumpe 6 for absorberende væske, blev sendt fra absorptionstårnet 5 til

opslæmningstank 1 og derpå recirkuleret fra opslæmningstank 1 til opslæmningstank 2.

5 En opslæmning af  $\text{CaCO}_3$  blev ført til opslæmningstanken 1 ved hjælp af ledningen 7. I dette tilfælde blev mængden af  $\text{CaCO}_3$ -opslæmning, der blev tilført, automatisk reguleret ved hjælp af en reguleringsventil 8 gennem en reguleringsanordning 9 til opnåelse af en  $\text{SO}_2$ -koncentration på 50 ppm i gassen i ledningen 4, som blev udledt fra absorptionstårnet.  
10

På den anden side tilførte man en opslæmning af  $\text{Ca(OH)}_2$  ind i opslæmningstanken 2 ved hjælp af ledningen 10. Strømningshastigheden af  $\text{Ca(OH)}_2$ -opslæmning blev automatisk reguleret ved hjælp af en reguleringsventil 11 gennem en pH-regulator 12 til opnåelse af en pH-værdi på 5,7 i den absorberende væske, der blev sendt fra opslæmningstanken 2 til absorptionstårnet 5.  
15

20 Man indførte ligeledes en bestemt mængde luft til oxidationen ind i opløsningstanken 1 ved hjælp af ledningen 13.

25 En del af den absorberende væske, som skulle tilføres absorptionstårnet 5 ved hjælp af pumpen 6 til absorberende væske, blev udtaget gennem ledningen 14.

30 Det skal bemærkes, at 15 betegner en omrører, 16 betegner en barriere, som er anbragt mellem opslæmningstanken 1 og opslæmningstanken 2, og 17 er en passage, som er indrettet mellem barrieren og bunden af tanken.

Man gennemførte under de ovenfor nævnte betingelser en stationær drift, ved hvilken  $\text{SO}_2$  i udgangsgassen var stabilt på værdien 50 ppm og pH-værdien af den absorberende væske i opslæmningstanken 1 var 5,2.

5

Ligeledes var  $\text{CaCO}_3$  koncentrationen i den absorberende væske 0,04 mol/liter, reaktiviteten af  $\text{CaCO}_3$  var god, og man fandt ikke noget calciumsulfit.

10 Koncentrationerne af Al og F i filtratet fra den absorberende væske blev analyseret til konstatering af spormængder på henholdsvis 1,3 mg/liter og 17 mg/liter.

15 Det molære forhold mellem  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{Ca(OH)}_2$ , der blev tilført i eksemplet ifølge den foreliggende opfindelse, var

$$\text{Ca(OH)}_2 / [\text{CaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2] = 0,025.$$

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 1

20

Man gennemførte en kørsel med det samme udstyr under de samme betingelser, som er anført i ovenstående eksempel ifølge opfindelsen, med undtagelse af, at man kun anvendte  $\text{CaCO}_3$  som absorptionsmidlet. Det vil sige, at på fig. 1 25 tilførte man ikke noget  $\text{Ca(OH)}_2$ -opslæmning gennem ledningen 10.

30 Ved sammenligningseksempel 1 blev pH-værdierne i de absorberende væsker i opslæmningstanken 1 og 2 gradvis lavere, efter man havde startet kørslen, ned til henholdsvis 4,5 og 4,8 hen imod det afsluttende trin.

Koncentrationen af  $\text{CaCO}_3$  i den absorberende væske var 0,11 mol/liter, og reaktiviteten af  $\text{CaCO}_3$  var i betydelig grad lavere i sammenligning med det ovennævnte eksempel ifølge opfindelsen. Koncentrationerne af Al og F i filtratet fra den absorberende væske var henholdsvis 75 mg/liter og 120 mg/liter.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 2

10 Man gennemførte i sammenligningseksempel 2 en kørsel med det udstyr, der er vist på fig. 2, under de samme betingelser for gassen, som er vist i det tidligere bragte eksempel ifølge den foreliggende opfindelse. Det skal bemærkes, at de numeriske tal og signaturer, som er vist på fig. 2 indikerer de samme bestanddele, som er vist på fig. 1, med undtagelse af, at der på fig. 2 kun er en opslæmningstank, som indeholder den absorberende væske, der skal fødes til det absorberende tårn 5. I sammenligningseksempel 2 indførte man  $\text{CaCO}_3$ -opslæmningen og  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -opslæmningen ind i opslæmningstanken 1 på samme tid.

Under de ovenfor nævnte betingelser gennemførte man en kørsel på en sådan måde, at  $\text{SO}_2$ -koncentrationen ved udgangen kunne holdes på en konstant værdi på 50 ppm.

Koncentrationen af  $\text{CaCO}_3$  i den absorberende væske var 0,04 mol/liter, og reaktiviteten af  $\text{CaCO}_3$  var god. I sammenligningseksempel 2 var det molære forhold mellem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  og  $\text{CaCO}_3$ , som blev tilført:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 / [\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2] = 0,12$ . Dette afslørede, at mængden af  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , der var anvendt i sammenligningseksempel 2, var meget større end

mængden i det ovenfor nævnte eksempel ifølge den foreliggende opfindelse. Koncentrationerne af Al og F i den absorberende væske i sammenligningseksempel 2 var henholdsvis 1,5 mg/liter og 20 mg/liter.

5

Den foreliggende opfindelse kan, således som det er forklaret i det forudgående, tilvejebringe en overlegen fremgangsmåde til behandling af en spildgas.

10

Det i det forudgående bragte eksempel er anbragt til belysning af opfindelsen, idet der kan forekomme modifikationer af det i eksemplet viste system.

Koncentrationen af  $\text{CaCO}_3$  i den absorberende væske var 0,11 mol/liter, og reaktiviteten af  $\text{CaCO}_3$  var i betydelig grad lavere i sammenligning med det ovennævnte eksempel ifølge opfindelsen. Koncentrationerne af Al og F i filtratet fra den absorberende væske var henholdsvis 75 mg/liter og 120 mg/liter.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 2

10 Man gennemførte i sammenligningseksempel 2 en kørsel med det udstyr, der er vist på fig. 2, under de samme betingelser for gassen, som er vist i det tidligere bragte eksempel ifølge den foreliggende opfindelse. Det skal bemærkes, at de numeriske tal og signaturer, som er vist på fig. 2 indikerer de samme bestanddele, som er vist på fig. 1, med undtagelse af, at der på fig. 2 kun er en opslæmningstank, som indeholder den absorberende væske, der skal fødes til det absorberende tårn 5. I sammenligningseksempel 2 indførte man  $\text{CaCO}_3$ -opslæmningen og  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -opslæmningen ind i opslæmningstanken 1 på samme tid.

Under de ovenfor nævnte betingelser gennemførte man en kørsel på en sådan måde, at  $\text{SO}_2$ -koncentrationen ved udgangen kunne holdes på en konstant værdi på 50 ppm.

Koncentrationen af  $\text{CaCO}_3$  i den absorberende væske var 0,04 mol/liter, og reaktiviteten af  $\text{CaCO}_3$  var god. I sammenligningseksempel 2 var det molære forhold mellem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  og  $\text{CaCO}_3$ , som blev tilført:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 / [\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2] = 0,12$ . Dette afslørede, at mængden af  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , der var anvendt i sammenligningseksempel 2, var meget større end

## P a t e n t k r a v :

-----

- 5 1. Fremgangsmåde til behandling af spildgas, der strømmer gennem et absorptionstårn, og som indeholder  $\text{SO}_2$ , HF og AL, i hvilket fremgangsmåde  $\text{SO}_2$  og HF reagerer med en absorberende væske indeholdende  $\text{CaCO}_3$  til dannelselse af  $\text{CaSO}_3$  og  $\text{CaF}_2$ , k e n d e t e g n e t ved, at man hovedsagelig kun indfører  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{Ca(OH)}_2$  i den absorberende væske;
- 10 at man cirkulerer den absorberende væske fra en anden opslæmningstank til absorptionstårnet, fra absorptionsstårnet til en første opslæmningstank og fra den første opslæmningstank til den anden opslæmningstank; at man indfører  $\text{Ca(OH)}_2$  i den anden opslæmningstank for at holde
- 15 pH-værdien af den absorberende væske i den anden opslæmningstank inden for området 5,5-7,0; og at man blæser luft ind i den absorberende væske i den første opslæmningstank.
- 20 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man indfører  $\text{CaCO}_3$  i den første opslæmningstank.

FIG. 1

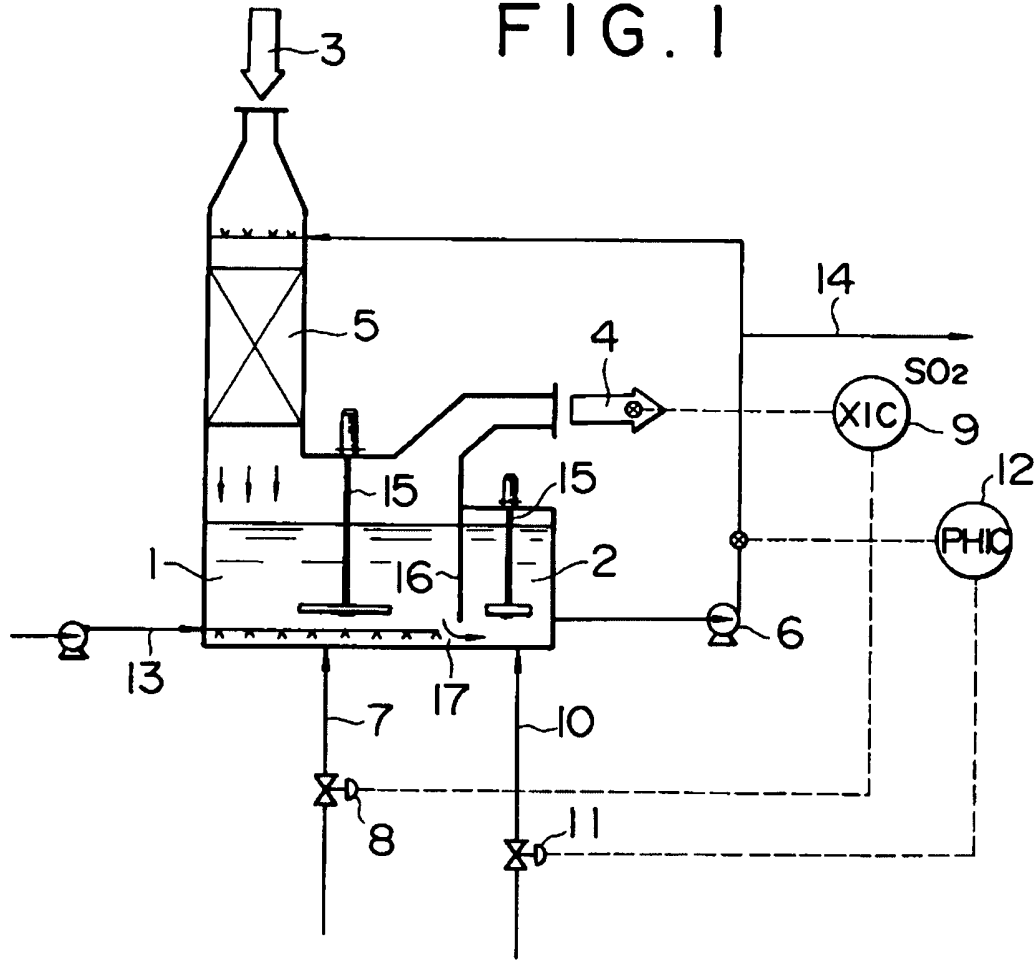


FIG. 2

