Octrooiraad

(12) A **Terinzagelegging** (11) **8602801**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor het bestrijden van aanslag in gaswassers voor verbrandingsgas.**

(51) Int.Cl⁴.: C23F 14/02.

(71) Aanvrager: Drew Chemical Corporation te Boonton, New Jersey, Ver. St. v. Am.

(74) Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8602801.

(22) Ingediend 5 november 1986.

(32) Voorrang vanaf 27 januari 1986.

(33) Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

(31). Nummer van de voorrangsaanvrage: 822890 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 17 augustus 1987.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het bestrijden van aanslag in gaswassers voor verbrandingsgas.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op gaswassers voor verbrandingsgas. Meer in het bijzonder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op gaswassers voor verbrandingsgas, die toegepast worden voor de verwijdering van zwaveldioxide uit verbrandingsgassen, die ontwikkeld worden in utiliteitseenheden en industriële eenheden voor de opwekking van stoom, verbrandingsovens en dergelijke. Nog meer in het bijzonder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het bestrijden van aanslag in gaswassers voor verbrandingsgas, waarbij zwaveldioxide uit verbrandingsgassen wordt verwijderd door met een oplossing of suspensie in water te wassen.

Het gebruik van zwavel bevattende brandstoffen, in het bijzonder kool, in industriële processen, zoals in de opwekking van stoom en dergelijke, brengt verbrandingsgassen voort, die niet direct naar de atmosfeer kunnen worden uitgestoten vanwege de uitwerking op het milieu van hun zwaveldioxidegehalte. Dergelijke verbrandingsgassen worden derhalve gewoonlijk onderworpen aan een van verscheidene behandelingssystemen, die ontworpen zijn om hun zwaveldioxidegehalte te verwijderen of ten minste te verminderen. Een dergelijk systeem is bekend als een nat wassysteem, waarbij het verbrandingsgas wordt behandeld of gewassen met een waterrijke alkalische vloeistof in de vorm van een suspensie of oplossing om het zwaveldioxidegehalte om te zetten tot een alkalisch sulfiet- of sulfaatzout. Dit zout wordt vervolgens verwijderd, naarmate wasvloeistof uit het systeem wordt afgetapt.

Wanneer een suspensie van kalk (calciumoxide) of kalksteen (calciumcarbonaat) als wasvloeistof wordt gebruikt, wordt het zwaveldioxide van het verbrandingsgas omgezet tot calciumsulfiet- en/of calciumsulfaatzouten. Deze calciumzouten hebben niet alleen een geringe oplosbaarheid in de wasvloeistof, maar leiden ook tot het voortbrengen van in hoge mate hardnekkige afzettingen van aanslag in het ontzwavelingssysteem voor verbrandingsgas (FGD) in het bijzonder op oppervlakken in de ontnevelings- en sproeisectie en op de vulling en de begeleidende kanaalelementen. De aldus voortgebrachte aanslag vermindert de systeemdoorvoer door de drukval door het systeem te vergroten, met daarmee overeenkomende vermindering in het rendement van het systeem bij de verwijdering van zwaveldioxide uit het verbrandingsgas. De werkzaamheden en de stilstandtijd, die verbonden zijn met periodieke stopzetting van het systeem om met de hand het systeem van afgezette aanslag te

teem, die beschadigd kunnen zijn door de aanslag voorbij het terugwinningspunt.

Verschillende methoden zijn voorgesteld voor het bestrijden van calciumaanslag bij gebruik van suspensies van kalk en kalksteen in FGD systemen, waarvan een het gebruik van verschillende toevoegsels aan de suspensie, ontworpen om de vorming van aanslag te remmen, inhoudt.

Het Amerikaanse octrooischrift 4.177.245 bespreekt bijvoorbeeld de vermindering van de vorming van calciumaanslag door de oxydatie van calciumsulfiet tot het meer onoplosbare calciumsulfaat te remmen door het gebruik van toevoegsels zoals magnesiumoxide (Amerikaans octrooischrift 3.919.393), thiosulfaat (Amerikaans octrooischrift 3.937.788) en hydrochinon (Amerikaans octrooischrift 3.485.581) en beschrijft voorts in detail het gebruik van stikstofmonoxide voor hetzelfde doel. Amerikaans octrooischrift 4.216.087 beschrijft het gebruik van 2-hydroxyethyliminodiacetaat voor hetzelfde doel, terwijl Amerikaans octrooischrift 4.284.513 een methode bespreekt voor het remmen van de vorming van calciumaanslag door het verschaffen van een film op de oppervlakken van het FGD systeem door het gebruik van een willekeurige van verschillende organische fosforverbindingen, in het bijzonder fosfonaten, fosforzuuresters en polyolfosforzuuresters.

Niettegenstaande de verschillende maten van succes, die verschillende methoden volgens de stand der techniek kunnen vergezellen, met inbegrip van de hiervoor geïdentificeerde, voor het bestrijden van de vorming van calciumafzetting op de oppervlakken van gaswassers voor verbrandingsgas met calciumsuspensie, blijft er desalniettemin een blijvende vraag voor verbetering in dit opzicht. Het is een principieel oogmerk van de onderhavige uitvinding aan deze vraag te voldoen. Het is een verder oogmerk van de onderhavige uitvinding een werkwijze te verschaffen voor het minimaliseren van de afzetting van calciumsulfieten/of calciumsulfaataanslag op de oppervlakken van een FGD systeem onder toepassing van calciumsuspensies om zwaveldioxide uit verbrandingsgassen te verwijderen. Het is nog een ander oogmerk van de onderhavige uitvinding het rendement en de kostenuitwerking van dergelijke FGD systemen te verbeteren door de stilstandtijd en vervangingskosten noodzakelijk voor de vorming van calciumaanslag te minimaliseren.

Aan deze verschillende oogmerken wordt voldaan volgens de onderhavige uitvinding door in de calcium bevattende waterrijke wasvloeistof, die in een FGD systeem is ingevoerd, een copolymeer van diisobuteen en maleïnezuuranhydrode op te nemen. Het bijzondere 50/50 mengsel van

diisobuteen/maleïnezuuranhydride en het gemiddelde molecuulgewicht van 11.000 van het copolymeer gekozen voor dit doel zijn belangrijk voor de uitvoering van de uitvinding, doordat verondersteld wordt, dat het copolymeertoevoegsel binnen de omgeving, waarin de uitvinding in praktijk wordt gebracht, een modificatie veroorzaakt van de kristalgroei van de gevormde calciumzouten, die contrasteert met de remming van de vorming van de kristallen. Het resultaat is een gemodificeerd kristallijn deeltje, dat kleiner is dan het kristallijne deeltje, dat wordt voortgebracht bij afwezigheid van het toevoegsel en dat veel minder gemakkelijk op de oppervlakken van het FGD systeem blijkt te hechten. Aangezien bovendien de overdracht van het zwaveldioxide uit het verbrandingsgas naar de calcium bevattende suspensie in water een evenwichtsreactie is, maakt het grotere specifieke oppervlak verschaft door het gemodificeerde kleinere kristallijne deeltje een meer doelmatige verwijdering van zwavel uit het verbrandingsgas mogelijk. Tenslotte is gebleken, dat het bijzondere copolymeer algemene capillaire acitiviteits- en dispersiteitseigenschppen remt, die beide belangrijk zijn om doelmatig te blijken in het hoge niveau van vaste stoffen, d.w.z. 5-25%, van het FGD milieu.

Het is uit het Amerikaanse octrooischrift 2.723.956 bekend copolymeren van maleïnezuuranhydride en polymeriseerbare mono-ethenische verbindingen, bijv. diisobuteen, te gebruiken voor de vermindering en het voorkomen van aanslag in stoomketels veroorzaakt door de aanwezigheid van calciumcarbonaat. Het Amerikaanse octrooischrift 4.126.549 verwijst ook naar een veelvoud octrooischriften, die copolymeren van maleïnezuuranhydride en mono-ethenische verbindingen met verschillend molecuulgewicht voor de behandeling van water beschrijven ter voorkoming van afzettingen van calcium en magnesium. Het Amerikaanse octrooischrift 3.715.307 beschrijft copolymeren van maleïnezuuranhydride en buteen voor gebruik in warmteoverdrachtsapparatuur. Copolymeren van maleïnezuuranhydride en diisobuteen worden eveneens beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.930.775 om calciumhydroxide in een waterrijk pigmentmilieu te dispergeren. Tenslotte wordt het gebruik van maleïnezuuranhydridecopolymeren voor het bestrijden van aanslag en het dispergeren van gesuspendeerd materiaal, in het bijzonder in koelwatersystemen, besproken in de publikatie getiteld "Drew Principes of Industrial Water Treatment", blz. 80-84 evenals de theorie van het verbreken van de roosterstructuur van dergelijke aanslagkristallen. Deze verschillende openbaarmakingen hebben echter alle betrekking op werkwijzen, uitgevoerd in de omgevingen, die totaal verschillen van het FGD

systeem van de onderhavige uitvinding en omvatten verschillende aanslagvormende zouten in verschillende waterrijke milieus. Bovendien verschaft geen van de vermelde openbaarmakingen enige suggestie, dat het hierin beschreven bijzondere copolymeer werkzaam zou zijn in een FGD omgeving, zoals verrassenderwijze gevonden is.

Fig. 1 van de tekeningen is een vereenvoudigd schematisch diagram, dat een gebruikelijk FGD systeem toelicht, dat normaliter wordt toegepast voor de ontzwaveling van verbrandingsgassen voor lozing door de schoorsteen naar de atmosfeer en

fig. 2 laat foto's zien van afzettingen van calciumsulfiet/calciumsulfaat genomen uit een FGD systeem, zowel voor behandeling als na behandeling volgens de onderhavige uitvinding.

Onder verwijzing naar fig. 1 van de tekeningen wordt een gebruikelijk FGD systeem voorgesteld, dat een behandelingseenheid voor verbrandingsgas met sproei- en ontnevelingssecties bevat, aan de bodem waarvan het te behandelen verbrandingsgas wordt toegevoerd en uit de bovenzijde waarvan het ontzwavelde verbrandingsgas wordt onttrokken, dat vervolgens door een schoorsteen naar de atmosfeer wordt geloosd.

Een calcium bevattende suspensievloeistof bereid uit kalk, kalksteen of vliegas, of een combinatie daarvan, in een gebruikelijke concentratie van 5-25%, wordt in de sproeisectie van de eenheid in tegenstroom met het verbrandingsgas ingevoerd en aan de bodem daarvan onttrokken om gerecirculeerd te worden door een recirculatietank. Een continue of periodieke aftapping van suspensie wordt uitgevoerd bij de recirculatietank en aanvullende suspensie wordt toegevoegd om het volume en de concentratie van de suspensie in hoofdzaak constant te houden.

Zoals hiervoor beschreven is het polymere toevoegsel volgens de onderhavige uitvinding een 50:50 diisobuteen-maleïnezuuranhydride-copolymeer met een gemiddeld molecuulgewicht van 11.000. Het copolymeertoevoegsel wordt bij voorkeur gebruikt in de vorm van een dispersie of oplossing in water met een concentratie vaste stoffen, die aanzienlijk kan variëren, maar die gewoonlijk voor hanteringsgemak zal variëren van ongeveer 10-15%, bijv. 12,5%. De polymere oplossing wordt in het systeem ingevoerd in een hoeveelheid, die ruim kan variëren afhankelijk van de bedrijfs pH van het FGD systeem, het gehalte vaste stoffen van de suspensie en het ontwerp van het bijzondere FGD systeem, maar zal gewoonlijk zodanig worden toegevoegd om ongeveer 0,1-25 delen actief polymeer, bij voorkeur 5,0-10 delen, per miljoen delen suspensievloeistof te verschaffen. Continue of periodieke toevoeging van de waterrijke oplossing van het polymere toevoegsel wordt aan het FGD sys-

teem uitgevoerd om datgene, onttrokken met de aftapping van de suspensie, te compenseren. Toevoeging van het polymere toevoegsel kan naar de recirculatietank worden gedaan, maar kan even gemakkelijk worden gedaan naar de leiding voor aanvullend water, de leiding voor toevoeging van calciumsuspensie of de recirculatielus van het sproeiwater.

Het volgende voorbeeld licht de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding verder toe.

Voorbeeld I

Een elektriciteitsbedrijf ondervond ernstige afzettingen van calciumaanslag in zijn FGD systeem, dat ongeveer elke 30-45 dagen stopzetting van apparatuur vereiste voor het met de hand reinigen van de ontnevelings- en vulsecties van het systeem. Het FGD systeem was een gesloten systeem van het recirculatietype met een tegenstroom, soortgelijk aan dat schematisch toegelicht in fig. 1 van de tekeningen met een suspensievolume van ongeveer 1.135.500 liter. Kalk en vliegas in de vorm van een suspensie in water werden gebruikt voor de verwijdering van zwaveldioxide. De samenstelling van de kool, waaruit het verbrandingsgas werd ontwikkeld en de aanvulling van het FGD systeem waren als volgt:

Kool (bruinkool)		FGD systeem	
zwavel*	0,55-0,70%	volume	1.135.500 l
as*	9,0-10,0%	aftapping	1.135,5 l/min.
hoeveelheid*	17.500-19.000 ton	vaste stoffen van	calcium, gem. 14%
* dagelijks gemiddeld		pH	6,0-7,5
		verwijderd SO_2	80-90%

Het 50:50 diisobuteen-maleïnezuuranhydridecopolymeer met een gemiddeld molecuulgewicht werd toegevoegd als een 12,5-procents oplossing in water aan de recirculatietank bij de verhouding van 50 dpm, d.w.z. 6,25 dpm actief polymeergehalte, met continue aftapping en toevoeging van aanvullende suspensie om het volume en de concentratie te handhaven. Na een bedrijf van ongeveer 6 maanden werd het FGD systeem stopgezet en bleek aanzienlijk meer vrij van calciumafzetting op de inwendige oppervlakken ervan, dan vroeger was ervaren zelfs na een veel kortere bedrijfsperiode van 30-45 dagen. De kanaalelementen van het systeem waren nagenoeg schoon en slechts ondergeschikte afzettingen van aanslag waren duidelijk in de ontnevelingssectie. In het systeem gevormde afzettingen met en zonder aanwezigheid van het toevoegsel bleken

de volgende analyse te hebben, hetgeen erop wijst, dat de chemische samenstelling van de afzettingen, afgenomen voor en na de behandeling in hoofdzaak dezelfde bleven.

Calcium als CaO	22-24%
Silicium als SiO_2	16-18%
Zwavel als SO_3	32-34%
Verbrandingsverlies	21,3-27%

Fig. 2 van de tekeningen laat foto's zien, die afzettingen gevormd in het FGD systeem van voorbeeld I zowel bij aanwezigheid als afwezigheid van het toevoegsel van de onderhavige uitvinding vergelijken. De bij afwezigheid van het toevoegsel gevormde afzettingen bleken bros en hard te zijn, hechten stevig aan de oppervlakken van het FGD systeem en waren moeilijk te verwijderen. De bij aanwezigheid van het toevoegsel van de onderhavige uitvinding gevormde afzettingen waren anderzijds zacht en misten elke fysische sterkte. Er was nagenoeg geen hechting van afzettingen op de oppervlakken van het systeem in vergelijking met afzettingen gevormd bij afwezigheid van het toevoegsel en een dergelijke hechting was, als zij er was, veel gemakkelijker te verwijderen.

CONCLUSIES

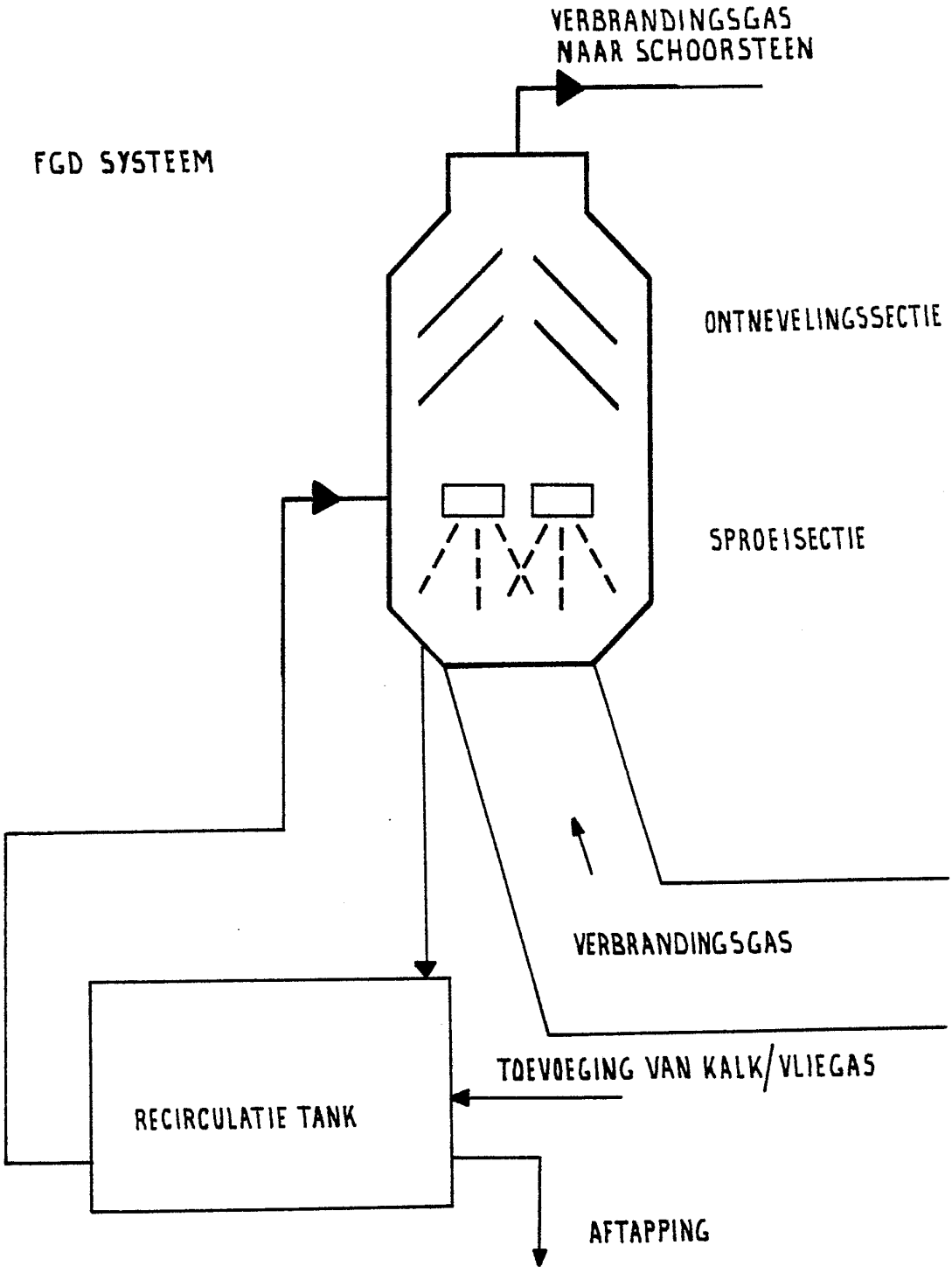
1. Werkwijze voor het minimaliseren van de vorming van calciumaanslag op de oppervlakken van een systeem voor de ontzwaveling van verbrandingsgas, waarbij een zwaveldioxide bevattend verbrandingsgas in tegenstroom wordt geleid met een calcium bevattende suspensie in water, waarbij zwaveldioxide van het verbrandingsgas in de vorm van calciumsulfiet en/of calciumsulfaat, door de suspensie wordt geadsorbeerd, met het kenmerk, dat men aan de suspensie een werkzame, aanslag verminderende hoeveelheid van een 1:1 copolymeer van isobuteen en maleïnezuuranhydride met een gemiddeld molecuulgewicht van 11.000 toevoegt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men het copolymeer toevoegt als een oplossing in water, waarbij de concentratie van de oplossing zodanig is, dat een gehalte actief copolymeer van 0,1-25 dpm suspensie verschaft wordt.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het gehalte werkzaam copolymeer 5-10 dpm suspensie is.

****

fig-1



8602801



calciumsulfiet/sulfaat
onbehandeld 5000x



calciumsulfiet/sulfaat
behandeld met PMA
copolymeer 5000x

8602301

Figuur 2