



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(21) Patentansøgning nr.: 5888/83

(51) Int.Cl.⁴ B 01 D 53/34

(22) Indleveringsdag: 21 dec 1983

(41) Alm. tilgængelig: 23 jun 1984

(44) Fremlagt: 17 okt 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 dec 1982 DK 5666/82

(71) Ansøger: F.L. *SMIDTH & CO. A/S; Vigerslev Alle 77; 2500 Valby, DK

(72) Opfinder: Vinay K. *Bhatia; DK

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) **Fremgangsmåde og apparat til fjernelse af svovloxider fra varm røggas**

(56) Fremdragne publikationer

SE freml. skrift nr. 401461

(57) Sammendrag:

5888-83

Fremgangsmåde og apparat til fjernelse af svovloxider fra varm røggas.

Svovloxider og andre sure gaskomponenter fjernes fra varm røggas ved, at man dispergerer og suspenderer et absorptionsmiddel og vand, fortrinsvis Ca(OH)_2 suspenderet i vand, i en opadstigende strøm af varm gas i den nederste del af et reaktionskammer, hvor den varme gas underkastes en hurtig hastighedsreduktion. Svovloxider og andre sure gaskomponenter absorberes på og reageres med absorptionsmidlet i nærværelse af fordampende flydende vand, hvorved der fremkommer et tørt pulver, som separeres fra røggassen i en partikelseparator. En del af dette tørre pulver recirkuleres til reaktionskammeret.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fjernelse af svovloxider og andre sure gaskomponenter fra varm røggas, ved hvilken et absorptionsmiddel og flydende vand indføres og dispergeres i en strøm af varm røggas i en reaktionszone, i hvilken
5 svovloxider og andre sure gaskomponenter absorberes på og reageres med absorptionsmidlet i nærværelse af fordampende flydende vand under dannelse af et tørt pulver indeholdende reaktionsprodukter og ureageret absorptionsmiddel suspenderet i røggas, hvorefter dette pulver separeres fra røggassen i en separeringszone, hvorpå en del
10 deraf tilbageføres til reaktionszonen.

Der kendes adskillelige fremgangsmåder til fjernelse af svovloxider og andre sure gaskomponenter fra røggas f.eks. fra kraftværker og incineratorer.

15 I beskrivelsen til US-patent nr 4.197.278 gives en redegørelse for sådanne fremgangsmåder.

De fleste tilhører en af følgende hovedgrupper:

20 i) Vådmetoder omfattende vask af røggasserne med suspensioner eller opløsninger af hydroxider eller carbonater af alkali- eller jordalkalimetaller, hvor reaktionsprodukterne udtages som slam.

25 De største fordele ved vådmetoderne er: Høj svovloxidfjernelse selv ved høje svovloxidkoncentrationer i den varme røggas og høj absorptionsmiddeludnyttelse. De største ulemper er: Ufordelagtige slutprodukter i form af en slam, der frembyder
30 alvorlige deponeringsproblemer samt vandmættet afgas, der skal opvarmes, før den kan sendes ud i atmosfæren. Endvidere fører tilstopning og korrosion i vådskrubberne til hyppige driftsvanskeligheder og driftsstop.

35 ii) Tørmetoder, hvor røggassen bringes i kontakt med og reageres med tørre absorptionsmidler, og hvor reaktionsprodukterne udtages som et tørt pulver.

De største fordele ved tørmetoderne er: Eliminering af risikoen

for tilstopninger, tørre faste slutprodukter og en afgas, der let kan sendes ud i atmosfæren. Da gas/faststofreaktioner imidlertid er forholdsvis langsomme, er svovloxidfjernelsen og udnyttelsen af absorptionsmidlet ringe.

5

iii) De semi-tørre metoder, hvor røggassen bringes i kontakt med vandige suspensioner eller opløsninger af hydroxider eller carbonater af alkali- eller jordalkalimetaller under sådanne betingelser, at vandet fordamper, og reaktionsprodukterne udtages som et tørt pulver.

10

Ved de semi-tørre metoder fås stærkt forbedret svovloxidfjernelse og absorptionsmiddeludnyttelse sammenlignet med tørmetoderne, omend almindeligvis ikke så god som ved vådmetoderne, afsvovlede røggasser, som uden vanskelighed kan udledes i atmosfæren, og et tørt, flydbart fast pulver som slutprodukt.

15

Semi-tørre metoder er beskrevet i en række patenter og patentansøgninger:

20

Fra beskrivelsen til svensk patent nr. 401.461 kendes en semi-tør fremgangsmåde baseret på en reaktionszone bestående af flere i serie og/eller parallelt anbragte reaktionskamre, i hvilke absorptionsmiddel og vand ledes til røggasserne inden disses behandling under opadstigning i det enkelte kammer, og hvorefter reaktivt pulver separeres fra røggasserne i en separationszone og føres tilbage til reaktionskamrene til fornyet behandling. Disse reaktionskamres indbyrdes samvirken er imidlertid afhængige af et kompliceret måle- og prøvetagningsudstyr for røggasserne, ligesom fremgangsmåden forudsætter relativt lange opholdstider for røggasserne i det enkelte kammer, samt at dette tillige indbefatter en særlig bevægelig mekanisme for at kunne regulere røggassens opholdstid i kammeret til den optimale længde, hvilket dog også indebærer risici for tilsvarende mekanisk fejlfunktionering af reguleringen under anlæggets drift.

25

30

35

I beskrivelsen til US-patent nr 3.932.587 omtales SO₂ fjernelse

ved behandling af en varm røggas med en vandig alkalimetalcarbonat- og/eller -bicarbonatopløsning eller -slam i en spraytørrer, efter fjernelse af flyveaske fra den varme røggas.

5

I beskrivelsen til engelsk patentansøgning nr. 2.021.086 omtales en lignende proces, ved hvilken der anvendes et mindre kostbart absorptionsmiddel: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspenderet i vand. Der opnås forbedret kalkudnyttelse, idet man undlader at fjerne flyveaske fra den varme indløbsgas og desuden recirkulerer en del af det pulverformede slutprodukt fra spraytørreren til den vandige slam, der ledes til spraytørreren. Viskositeten af den vandige slam af absorptionsmiddel og recirkuleret pulver begrænser imidlertid stærkt mængden af recirkuleret pulver.

10
15

For at overvinde denne ulempe foreslås det i beskrivelsen til dansk patentansøgning nr 3959/79 at recirkulere pulveret ved at blæse det tørre pulver direkte ind i spraytørreren.

20

Det er kendt, at AMT, d.v.s. "Afstanden til mætningstemperatur", er en nøgleparameter til beskrivelse af semi-tørre metoders driftsbetingelser, hvor AMT defineres som temperaturen af reaktionszonens afgang minus gasmætningstemperaturen, og at svovloxidfjernelse i en spraytørrer og i et tilhørende stoffilter øges drastisk, når AMT går mod nul.

25

Det er imidlertid umuligt at arbejde med en spraytørrer ved lave AMT-værdier, fordi faren for "våd bund", d.v.s. afsætning af fugtigt eller vådt produkt på spraytørrerens væg og bund, tiltager med aftagende AMT. Sådanne afsætninger er yderst uønskede, da de medfører, at fast materiale udskilt i spraytørreren bliver besværligt at håndtere og udtømme. Lave AMT-værdier er også uønskede, fordi de medfører umulige driftsbetingelser i et tilhørende posefilter.

30
35

Skønt der har været sat mange kræfter ind på at udvikle semi-tørre røggasafsvovlingsmetoder gennemført i spraytørrere, og skønt sådanne metoder har været realiseret i fuld målestok i forbindelse med behandling af røggas hidrørende fra forbrænding

af kul med lavt svovlindhold indeholdende reaktiv alkalisk flyveaske, d.v.s. flyveaske med et alkaliindhold, der bidrager til absorptionen af svovloxider og andre sure gaskomponenter i spraytørreren, er der behov for en effektiv, kommercielt realiserbar metode og et enkelt kompakt apparat til fjernelse af svovloxider fra røggas, især fra røggas fra kraftværker og incineratorer, som tilvejebringer en tilfredsstillende svovloxidfjernelse og en effektiv absorptionsmiddeludnyttelse.

10 Absorptionsmiddel til de semi-tørre metoder vælges fortrinsvis blandt oxider og hydroxider af calcium og magnesium, og oxider, hydroxider og carbonater af alkalimetaller. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fortrinsvis læsket i en vådlæsker eller en kuglemølle, er af økonomiske grunde det foretrukne absorptionsmiddel.

15 Absorptionsmidlet kan indføres som et tørt pulver eller suspenderet eller opløst i vand, og vand kan indføres separat eller blandet med absorptionsmidlet.

20 For at opnå høj udnyttelse af absorptionsmidler indføres dette fortrinsvis suspenderet eller opløst i vand.

Vandet eller suspensionen eller opløsningen af absorptionsmiddel i vand indføres fortrinsvis i en reaktionszone på et sted, hvor røggashastigheden er høj.

25 Det har nu overraskende vist sig, at det er muligt at gennemføre en fremgangsmåde som beskrevet i det første afsnit af nærværende beskrivelse, og som tillader store koncentrationer af suspenderet materiale i reaktionszonen og tilvejebringer en radikalt forøget gas/faststofkontakt, hvilket resulterer i tilstrækkelig svovloxidfjernelse og effektiv udnyttelse af absorptionsmidlet uden risiko for det ovenfor omtalte våd bund fænomen, og som kan udføres i et kompakt apparat af enkel design.

35 Dette opnås ifølge opfindelsen ved en fremgangsmåde som beskrevet i indledningen til krav 1, og som er ejendommelig ved det i kravets kendetegnende del angivne.

Ved denne fremgangsmåde opnås af flere grunde uhyre intim gas/faststof-kontakt:

- 5 (1) Fordi grænselagssepareringen skaber heftig turbulent gasstrømning, der medfører kraftig dispergering af absorptionsmiddel og recirkuleret pulver i reaktionszonens nederste del.
- 10 (2) Fordi materialet på grund af grænselagssepareringen i reaktionszonens nederste del recirkuleres i reaktionszonen, hvilket medfører en opadgående partikelbevægelse i reaktionszonens kerne og nedadgående partikelbevægelse tæt ved væggene i det rum, der omgiver reaktionszonen.
- 15 (3) Fordi samspil mellem tyngdekræfter på suspenderede partikler og friktionskræfter mellem gas og suspenderede partikler fører til yderligere materialecirkulation i reaktionszonen.
- 20 (4) Fordi den yderst turbulente gasbevægelse fører til forøgede relative hastigheder mellem gas og suspenderede partikler, hvilket medfører reduktion af gasfasediffusionsmodstanden.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen tilvejebringes en væsentligt højere koncentration af suspenderet materiale i reaktionszonen, end den der opnås ved fremgangsmåder, hvor der arbejdes med en nedadgående eller horisontal medstrøms-gas/partikel-strøm.

Endvidere reduceres risikoen for forstyrrelser på grund af for lave AMT-værdier på grund af den store i reaktionszonen tilbageholdte og hurtigt recirkulerede mængde.

30 Temperaturen af den i reaktionszonen indførte varme røggas er sædvanligvis over 120°C. Når den varme røggas er røggas fra et kraftværk, er dennes temperatur sædvanligvis 110°-250°, typisk 140°-180°.

35 Om ønsket kan flyveaske fjernes helt eller delvist fra den varme røggas, før denne indføres i reaktionszonen.

Den hastighed, hvormed den varme røggas føres ind i reaktionszonen,

kan variere afhængigt af belastning og størrelse af de i reaktionszonen cirkulerende partikler. Den skal imidlertid være tilstrækkelig høj til at opretholde en partikelophobning i reaktionszonen og hindre partikeludfald fra bunden af reaktionszonen.

5

Røggassens reducerede hastighed skal være tilstrækkeligt høj til at sikre partiklernes transport ud af reaktionszonens øverste del, men tilstrækkeligt lav til at sikre en passende materialeophobning i reaktionszonen.

10

Ifølge en foretrukken udførelsesform reduceres hastigheden af den varme røggas i reaktionszonen fortrinsvis fra 25-45 m/sek til 3-6 m/sek, idet hastighedsreduktionen svarer til en værdi af hastighedsforholdet $v_{\text{initial}}/v_{\text{reduceret}}$ i intervallet 7-9.

15

Passende grænelagsseparering og tilsvarende turbulens sikres ved, at hastighedsreduktionen sker inden for et tidsrum svarende til 0,05 - 0,2 gange gassens opholdstid i reaktionszonen.

20

Foretrukne driftsbetingelser er bestemt ved, at gasopholdstiden i reaktionszonen er 2-3 sekunder, og at materialeopholdstiden i reaktionszonen er 3-5 minutter, hvor materialeopholdstiden t_M defineres som

$$t_M = H_M/W_M,$$

25

idet H_M er mængden af tilstedeværende materiale i reaktionszonen (kg), og W_M er den pr. tidsenhed tilførte mængde (kg/min) af frisk absorptionsmiddel plus faste partikler i den varme røggas.

30

Som nævnt indeholder det i reaktionszonen dannede tørre pulver reaktionsprodukter og ureageret absorptionsmiddel. Den i reaktionszonen indførte røggas vil imidlertid almindeligvis medrive flyveaskepartikler, som udskilles i separeringszonen. Flyveaske kan indeholde reaktive alkalier, der kan reagere med svovloxider og andre sure gaskomponenter under passende forhold, hvilket resulterer i et nedsat behov for absorptionsmiddel.

35

Ifølge en foretrukken udførelsesform svarer pulverrecirkuleringen, den pr. tidsenhed recirkulerede pulvermængde, til 10-70 gange,

fortrinsvis 15-30 gange, den pr. tidsenhed indførte mængde af absorptionsmiddel og faste partikler i den varme røggas, hvor den pr. tidsenhed indførte mængde af absorptionsmiddel defineres som den pr. tidsenhed indførte mængde af frisk absorptionsmiddel, hvortil ikke medregnes ureageret absorptionsmiddel indført med pulveret.

Materialets opholdstid i reaktionszonen kontrolleres af pulver-recirkuleringen.

Gennemsnitspartikeldiameteren af det recirkulerede pulver ligger hensigtsmæssigt i intervallet 50-250 micron. Denne foretrukne størrelse kan sikres ved, at man underkaster det i separeringszonen fraskilte tørre pulver en størrelsesreduktion ved findeling, f.eks. i en hammermølle, før det føres tilbage til reaktionszonen.

Passende AMT-værdier opnås ved, at der indføres vand i reaktionszonen i en mængde svarende til 50-100% af den til afkøling af røggassen til adiabatisk mætningstemperatur nødvendige mængde. Sædvanligvis ligger AMT i intervallet 0-40°C, fortrinsvis 5-20°C, især 8-16°C.

Om ønsket, f.eks. når der arbejdes med meget lav AMT, kan gassen genopvarmes, f.eks. ved by-pass af en del af den varme røggas uden om reaktionszonen.

Røggassen afstøves, efter at den har forladt reaktionszonen, idet pulver indeholdende ureageret absorptionsmiddel, reaktionsprodukter og flyveaske fjernes i separeringszonen i et eller to trin i i sig selv kendte separatorer.

Ifølge en foretrukken udførelsesform omfatter separeringszonen to underzoner, en første underzone til udskillelse af grove partikler og en anden underzone til udskillelse af fine partikler.

Opfindelsen angår endvidere et apparat som angivet i krav 9 til udøvelse af fremgangsmåden.

Den uhyre intime gas/faststof-kontakt og den høje koncentration af fast materiale i reaktionszonen tillader brugen af et meget kompakt

apparat af enkel design og med tilsvarende lave anlægsudgifter.

Passende grænelagsseparering i reaktionszonens nederste del, d.v.s. ved den ringformede bundvæg, og tilsvarende frembringelse af turbulens opnås ved, at værdien af forholdet $A_{\text{øvre}}/A_{\text{nedre}}$ mellem arealerne af den koniske bunds øvre og nedre ringformede åbninger er 3:20, fortrinsvis 4:9.

Ved en foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen indføres vand og absorptionsmidlet i reaktionszonen gennem samme tilførselsledning.

Ifølge en foretrukken udførelsesform er apparatet forsynet med en mekanisme til findeling af det tørre pulver, før dette føres tilbage til reaktionszonen.

Som partikeludskiller kan ethvert kendt apparat anvendes.

Ifølge en foretrukken udførelsesform omfatter partikeludskilleren en grov separator, f.eks. en cyklonseparator, anbragt før en fin separator, f.eks. et elektrostatisk filter eller et stoffilter.

Opfindelsen forklares nærmere i det følgende under henvisning til tegningen, hvor figuren viser et diagram af et apparat ifølge opfindelsen med et rørformet reaktionskammer 1 forsynet med en konisk bund 2 og et centralt indløb 3 for varm røggas, en ledning 4 for tilførsel af absorptionsmiddel suspenderet i eller opløst i vand og en ledning 5 for tilførsel af recirkuleret tørt pulver. Toppen af reaktionskammeret er forbundet til en partikeludskiller 6, 6' omfattende en grovseparator, f.eks. i form af en udskillecyklon 6 og en finseparator 6', f.eks. i form af et elektrostatisk filter eller et stoffilter. Udskillecyklonen 6 har en pulverudløbsledning 7 forsynet med en fordelerventil 8, der skiller pulveret i to strømme, hvoraf den ene recirkuleres til reaktionskammeret 1, medens den anden udtømmes som spildprodukt gennem en ledning 9. Afgassen fra udskillecyklonen 6 ledes via en gasudløbsledning til et elektrostatisk filter 6' med et materialeudløb 7' og en gasudløbsledning 10'. Det fine pulver, der er udskilt i det elektrostatiske filter, kan udtømmes som spildprodukt eller recirkuleres helt eller delvist til

reaktionskammeret 1.

Om ønsket kan tilførselsledningen 4 erstattes af to ledninger, en for vand og en anden for absorptionsmiddel.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fjernelse af svovloxider og andre sure
5 gaskomponenter fra varm røggas, ved hvilken et absorptionsmiddel og
flydende vand indføres og dispergeres i en strøm af varm røggas i en
reaktionszone, i hvilken svovloxider og andre sure gaskomponenter
absorberes på og reageres med absorptionsmidlet i nærværelse af
fordampende flydende vand under dannelse af et tørt pulver indehol-
10 dende reaktionsprodukter og ureageret absorptionsmiddel suspenderet
i røggas, hvorefter dette pulver separeres fra røggassen i en
separeringszone, hvorpå en del deraf tilbageføres til reaktionszo-
nen, k e n d e t e g n e t ved, at en opadstigende strøm af varm
røggas indføres aksialt i en som et lodret, cylinderformet kammer
15 med konisk bund udformet reaktionszone, og i denne, med en gasop-
holdstid på 1-5 sekunder, underkastes en hastighedsreduktion fra
10-60 m/sek til 2-20 m/sek til tilvejebringelse af en
grænselagsseparering i den nederste del af zonen, hvis koniske bund
til dette formål er udformet med en topvinkel på 40-90°, samt ved at
20 det af denne grænselagsseparering i forbindelse med det tilførte
absorptionsmiddel og vand udskilte tørre pulver under en materiale-
opholdstid på 1-8 minutter i zonen suspenderes i den opadstigende,
varme røggasstrøm og fra zonen øverste del ledes til
separeringszonen til udskillelse fra røggassen og efter en påføl-
25 gende findeling i det mindste for en dels vedkommende direkte ledes
tilbage til zonen for yderligere behandling.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1 k e n d e t e g n e t ved, at
reduktionen af hastigheden af den varme røggas i reaktionszonen
30 fortrinsvis er fra 25-45 m/sek til 3-6 m/sek, svarende til en værdi
af hastighedsforholdet $v_{\text{initial}}/v_{\text{reduceret}}$ i intervallet 7-9.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1-2 k e n d e t e g n e t ved, at
hastighedsreduktionen sker inden for et tidsrum svarende til 0,05 -
35 0,2 gange gassens opholdstid i reaktionszonen.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3 k e n d e t e g n e t ved, at
gasopholdstiden i reaktionszonen fortrinsvis er 2-3 sekunder, og
materialeopholdstiden fortrinsvis 3-5 minutter.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1-4 k e n d e t e g n e t ved, at den pr. tidsenhed recirkulerede pulverbængde svarer til 10-70 gange, fortrinsvis 15-30 gange den pr. tidsenhed indførte mængde af absorptionsmiddel og faste partikler i den varme røggas.
- 5
6. Fremgangsmåde ifølge krav 1-5 k e n d e t e g n e t ved, at det tørre pulver findeles, før det føres tilbage til reaktionszonen.
7. Fremgangsmåde ifølge krav 1-6 k e n d e t e g n e t ved, at vandet indføres i reaktionszonen i en mængde svarende til 50-100% af den til afkøling af røggassen til adiabatisk mætningstemperatur nødvendige mængde.
- 10
8. Fremgangsmåde ifølge krav 1-6 k e n d e t e g n e t ved, at separeringszonen omfatter to underzoner, en første underzone til udskillelse af grove partikler og en anden underzone til udskillelse af fine partikler.
- 15
9. Apparat til udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1-8 k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter et reaktionskammer (1) med en konisk bund (2) med en topvinkel på 40-90°, et centralt indløb (3) for varm røggas i bunden (2), ledninger (4, 5) for tilførsel af absorptionsmiddel, pulver og vand til den nederste del af reaktionskammeret (1), og et suspensionsudløb i kammerets top, hvilket udløb er forbundet til en partikeludskiller (6) med en pulverudløbsledning (7), som står i forbindelse med reaktionskammerets pulvertilførselsledning (5).
- 20
- 25
10. Apparat ifølge krav 9 k e n d e t e g n e t ved, at forholdet $A_{\text{øvre}}/A_{\text{nedre}}$ mellem arealerne af den koniske bunds (2) øvre og nedre ringformede åbninger er 3:20, fortrinsvis 4:9.
- 30
11. Apparat ifølge krav 9-10 k e n d e t e g n e t ved, at vand og absorptionsmiddel tilføres gennem samme tilførselsledning (4).
- 35
12. Apparat ifølge krav 9-11 k e n d e t e g n e t ved, at det er forsynet med en mekanisme til findeling af det tørre pulver, før dette føres tilbage til reaktionszonen (1).

13. Apparat ifølge krav 9 k e n d e t e g n e t ved, at partikeludskilleren omfatter en grov separator (6) anbragt før en fin separator (6').
- 5 14. Apparat ifølge krav 13 k e n d e t e g n e t ved, at den grove separator (6) er en cyklon, og at den fine separator (6') er et elektrostatisk filter eller et stoffilter.

10

15

20

25

30

35

