(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **166260 B**

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: **1401/90**

(22) Indleveringsdag: **08 jun 1990**

(41) Alm. tilgængelig: **09 dec 1991**

(44) Fremlagt: **29 mar 1993**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(51) Int.Cl.5 **B 01 D 51/04**
B 01 D 53/34

(71) Ansøger: ***Haldor Topsøe A/S; Nymøllevej 55; 2800 Lyngby, DK**

(72) Opfinder: **Peter *Schoubye; DK**

(74) Fuldmægtig: -

(54) **Fremgangsmåde til fjernelse af sure, gasformige bestanddele i røg- og spildgas ved behandling med ammoniak**

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 0269858
GB off.g.skrift nr. 2018157
CH pat. nr. 432205

(57) Sammendrag:

1401-90

Fremgangsmåde til fjernelse af sure, gasformige bestanddele i røg- og spildgas ved behandling med ammoniak, hvor man til gassen før denne behandles med ammoniak sætter en kimgas indeholdende faste partikler med en diameter på ca. 100 Å eller mindre.

DK 166260 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til rensning af røg- og spildgas, og nærmere bestemt fjernelse af sure, gasformige bestanddele i disse gasser ved hjælp af ammoniak.

Det er kendt at fjerne sure, gasformige bestanddele såsom SO_2, HCl, SO_3, HF og NO_2 i røg- og spildgasser ved skrubning af disse med en vandig opløsning af ammoniak. Herved absorberes de sure bestanddele i vandet i form af ammoniumsalte af de pågældende bestanddele, hvorefter ammoniumsaltene udvindes fra opløsningen på kendt måde, såsom ved inddampning, krystallisering og frafiltrering af de dannede salte.

Det er endvidere kendt at fjerne nævnte sure bestanddele fra gasser ved tilsætning af ammoniak til gassen, hvorved de pågældende ammoniumsalte udfældes som partikler i gassen, som udskilles i tør form i et efterfølgende posefilter eller elektrostatisk filter ved temperaturer, hvor ammoniumsaltene har et passende lavt damptryk.

En væsentlig ulempe ved de kendte fremgangsmåder er, at ammoniumsaltene ofte helt eller delvist udfældes fra gasfasen i form af aerosoler, der er små og typisk i området 0,2 - 2 μm, hvor de vanskeligt kan separeres fra gasfasen ved filtrering eller skrubning af gassen.

En anden ulempe ved den kendte teknik er, at en del af ammoniumsaltene kan kondensere som belægninger på overflader såsom rør og vægge i anlæggene, der anvendes til gasrensning.

Det er den foreliggende opfindelses formål at tilvejebringe en fremgangsmåde til fjernelse af sure, gasformige bestanddele i røg- og spildgas ved behandling med ammoniak, af den art, hvor udskillelse af dannede ammoniumsalte i submikron størrelse i gasfasen skal undgås.

Metoder til fjernelse af submikron partikler fra gasstrømme kendes fra EP patentansøgning nr. 269,858, GB patentansøgning nr. 2,018,157 og CH patent nr. 432,205. Ved

disse metoder inføres i en gasstrøm indeholdende submikron partikler hjælpepartikler, der er større end partiklerne i gassen.

Herved opnås, at partiklerne sammen med hjælpepartiklerne danner agglomerater, der lettere kan filtreres.

Det har nu vist sig, at fjernelsen af submikronpartikler, der dannes ved fjernelse af sure bestanddele fra gasser ved tilsætning af ammoniak, yderligere kan forbedres, når der som hjælpepartikler anvendes aerosoler med partikler af betydelig mindre størrelse i forhold til partiklerne, som skal agglomereres.

Dette opnås ved ifølge opfindelsen at sætte til gassen, før denne behandles med ammoniak, en kim-gas indeholdende faste partikler med en diameter på ca. 100Å (0,01 μm) eller mindre.

Disse partikler, i det følgende betegnet som kim, virker som nukleeringskerner for kondensationen af ammoniumsaltene, idet ét kim antagelig danner en partikel af ammoniumsalt med en partikelstørrelse på mindst ca. 3 μm, og typisk 4-10 μm.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås endvidere, at tendensen for ammoniumsaltene til at afsætte sig som belægninger nedsættes.

Kimene kan bestå af silica, kulstof (sod-partikler) eller metaloxider, der dannes ved afbrænding af siliconolie eller carbonhydrider, eller genereres fra en elektrisk lysbue.

Kimene tilsættes den under behandling værende røg- eller spildgas ved tilblanding af røg fra forbrændingen af carbonhydrider eller siliconolie i en brænder eller i form af en aerosol eller suspension af partikler af et metalsalt. Mængden af kim-gas, der iblandes gasstrømmen før denne behandles med ammoniak, udgør typisk 1/500-1/1000 volumendele kim-gas indeholdende ca. 10 mg SiO_2/Nm^3, per volumendel gasstrøm.

Hvis der sættes for mange kim til gassen, bliver partiklerne af ammoniumsaltene for små for en optimal udskillelse i et efterfølgende filter eller skrubber, og hvis der tilsættes for få kim, udskilles partiklerne ved homogen nukleering som meget små partikler uden kimene som nukleeringskerner.

Figuren viser principperne for en foretrukken måde til fremstilling af kim. Kimene fremstilles ved, at luft tilføres damp af en siliconolie, f.eks. ved at luften bobles gennem en flaske, 11, med en siliconolie. Denne luft benyttes som en del af forbrændingsluften til en lille gasbrænder, 12. I flammen forbrændes siliconolien til meget små partikler af silica på ned til 40Å eller mindre i røggassen, 15, fra brænderen. Denne røggas, der betegnes kimgas, tilføres ved 17 den til behandling med ammoniak værende røggas eller afgas, før skrubningen med ammoniakvand eller tilførsel af ammoniak til gassen ved 19.

Eksempel

En gasstrøm på 1000 Nm^3/h indeholdende 800 volumen ppm SO_2, 8 ppm SO_3, 150 ppm HCl og 7% H_2O skrubbes med ammoniakvand i en skrubber med fyldlegemer. Gassen fremstilles ved tilsætning af nævnte bestanddele til en luftstrøm, der i forvejen filtreres gennem et Goretex membranfilter, der fjerner alle partikler i luften. Gassen tilledes skrubberen ved en temperatur på ca. 100°C. Gassens temperatur efter skrubberen og skrubbervæskens temperatur holdes på 35-40°C ved hjælp af en vandkøler. Skrubbervæskens pH holdes ved hjælp af kontinuert tilsætning af ammoniak til skrubbervandet på ca. 6, hvorved der opnås 95-98% fjernelse af SO_2. Samtidig fjernes over 99% af HCl og SO_3 fra gassen, målt på filtreret gas. Hvis pH sænkes, falder SO_2 fjernelsesgraden, og hvis pH øges, kommer der for store mængder af NH_3 med ud i afgangsgassen fra skrubberen.

Afgassen fra skrubberen har desuden et synligt indhold af aerosoler af ammoniumchlorid og ammoniumsulfat eller ammoniumhydrogensulfat, svarende til et indhold på 10-20 mol ppm Cl og ca 3 mol ppm SO_3. Aerosolen kan fjernes i forbindelse med analyse af gassen ved filtrering af denne gennem et filter af glasfiberpapir, som tilbageholder partikler ned til ca. 0,5 µm. Derimod fjernes mindre end 50% af aerosolen ved filtrering af gassen gennem et 5 µ filter. Aerosolen har en blålig farve, hvilket indikerer, at mange af partiklerne er ca 0,5 µm eller mindre. Ved opvarmning af en strøm på 1 Nm^3/h af gassen til 250-300°C forsvinder aerosolen, men gendannes, når gassen igen afkøles til 50°C ved køling i et 2 meter langt glasrør. Mindre end 50% af den således gendannede aerosol kan fjernes i et 5 µ filter. Under afkølingen afsætter der sig hurtigt et lag af ammoniumsalte på glasrørsvæggen.

Der tilføres nu til gassen før skrubberen 1 Nm^3/h af kimgas, der er fremstillet som ovenfor beskrevet, og som indeholder ca. 10 mg SiO_2/Nm^3 fra forbrænding af siliconolie. Driftsbetingelserne er i øvrigt uændret. Herved ændrer aerosolen i afgassen fra skrubberen karakter, idet aerosolens partikler bliver væsentlig større, så over 95% af aerosolen nu kan fjernes i et 5 µ filter. Indholdet af aerosol i gassen synes derimod at være omtrent det samme som uden tilførsel af kim. Ved opvarmning af den aerosolholdige gas til 250-300°C forsvinder aerosolen, og den gendannes ved afkøling i glasrøret som oven for beskrevet, dog med den forskel, at hastigheden for afsætning af belægning i røret formindskes til mindre end 1/10 af belægningshastigheden uden kim-tilsætning. Den således gendannede aerosol lader sig også fjerne med i et 5 µm filter. Aerosolen er rent hvid.

En tilsvarende virkning på partikelstørrelsen af ammoniumsalte-aerosoler opnås ved som kimgas at benytte cigaretrøg eller røggas fra en lysende flamme af brændende butan-gas. Kim med større partikelstørrelse, såsom 1-2 µm partikler af flyveaske, har ingen eller kun ringe virkning på aerosolen af ammoniumsalte, fordi de udvaskes i skrubberen.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fjernelse af sure, gasformige bestanddele i røg- og spildgas ved behandling med ammoniak af den art, hvor udskillelsè af dannede ammoniumsalte i submikron størrelse i gasfasen skal undgås, **kendetegnet ved**, at man til gassen, før denne behandles med ammoniak, sætter en kim-gas indeholdende faste partikler med en diameter på ca. 100 Å (0,01 μm) eller mindre.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved,** at kim-gassen indeholder partikler af silica, kulstof eller metaloxider.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved,** at kim-gassen indeholdende ca. 10 mg SiO_2/Nm^3 tilsættes i en mængde på fra 1/500 til 1/1000 volumendele per volumendel røg- eller spildgas.

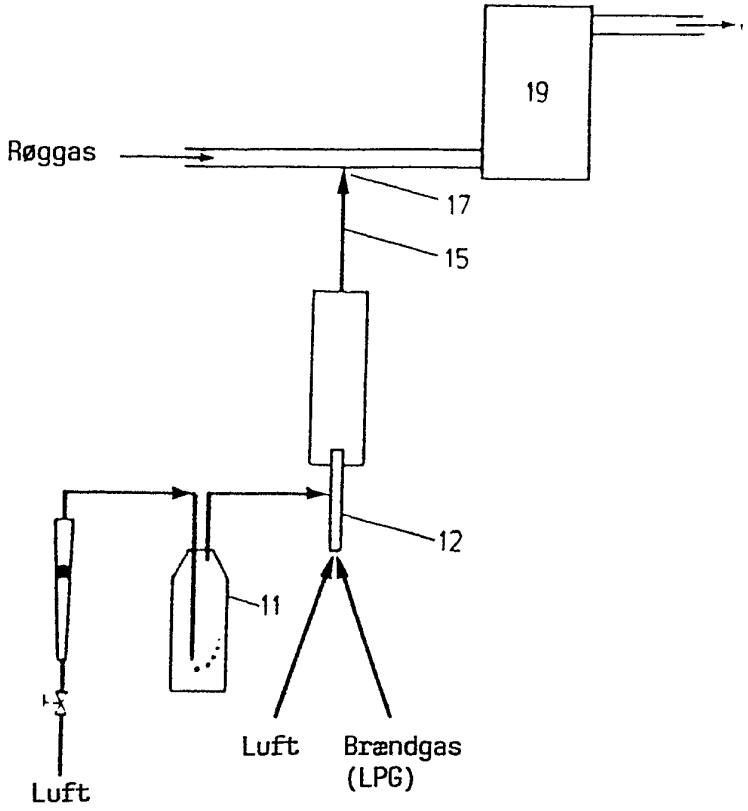
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, **kendetegnet ved,** at kim-gassen tilsættes ved tilblanding af røg fra forbrænding af carbonhydrider eller siliconolie.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, **kendetegnet ved,** at kim-gassen tilsættes i form af en aerosol eller suspension af partikler af et metalsalt.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, **kendetegnet ved,** at kim-gassen genereres fra en elektrisk lysbue.

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, **kendetegnet ved,** at ammoniakbehandlingen udføres med ammoniakvand i en skrubber med fyldlegemer.

8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, **kendetegnet ved,** at røg- eller spildgassen efter ammoniakbehandlingen føres gennem et 5 μm filter.


19
Røggas
17
15
12
11
Luft
Brændgas
(LPG)
Luft