



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8300988**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Werkwijze voor het met water behandelen van gedeeltelijk sulfateerde toeslagstof.**
- ⑤1 Int.Cl³: B01J 2/28, C01F 11/08, F23K 1/00, B01D 53/00.
- ⑦1 Aanvrager: Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8300988.
- ②2 Ingediend 18 maart 1983.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1984.

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

- Werkwijze voor het met water behandelen van gedeeltelijk gesulfateerde toeslagstof -

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het met water behandelen van gedeeltelijk gesulfateerde toeslagstof, die gebruikt wordt voor de binding van zwaveldioxyde bij de verbranding van kool in een wervelbed.

5 Een dergelijke werkwijze is bekend uit het Duitse Offenlegungsschrift 27 35 436 dat betrekking heeft op het verwijderen van bij de verbranding van fossiele brandstoffen gevormd zwaveldioxyde uit rookgasen met behulp van gedurende het verbranden aan de verbrandingszone toegevoerd calciumcarbonaat of calciummagnesiumcarbonaat, waarbij het
10 zwaveldioxyde aan het, gedurende het verbranden, uit het carbonaat gevormde calciumoxyde, respectievelijk calciummagnesiumoxyde, gebonden en uit de afgassen vormende rookgassen verwijderd wordt, waarbij het calciumoxyde, respectievelijk calciummagnesiumoxyde, wordt afgevoerd en met water wordt geblust en het hierbij gevormde calciumhydroxyde, respectie-
15 velijk calciummagnesiumhydroxyde, opnieuw aan de verbrandingszone, of aan de uit de verbrandingszone komende gassen, wordt toegevoerd.

Door de behandeling van het calciumoxyde, respectievelijk calciummagnesiumoxyde met water, wordt het oxyde omgezet in het hydroxyde, terwijl het aanwezige calciumsulfaat per molecuul mogelijk 0,5, respec-
20 tievelijk 2 moleculen, kristalwater bindt. Door de wateropname treedt tengevolge van de relatief grote moleculaire volumina van de gevormde stoffen, zwellling van de deeltjes op. Dit heeft tot gevolg, dat na opwarmen van de gehydrateerde reststoffen, waarbij het gebonden water wordt vrijgemaakt, een nieuwe poriestructuur ontstaat, die zodanig is
25 dat na de behandeling nog aanzienlijke hoeveelheden zwaveldioxyde extra opgenomen kunnen worden. De kalksteen wordt derhalve door deze behandeling gereactiveerd.

Shearer e.a. hebben in Hydration of spent limestone and dolomite to enhance sulfation in fluidized bed combustion, 15th Intersociety energy
30 conversion engineering conference, Seattle, U.S.A., August 18, 1980, DE--81023124 Conf-800806--45 (1980) de behandeling van reststoffen met water in een apart wervelbed voorgesteld. Een nadeel van deze methode is dat extra apparatuur nodig is, waardoor de installatie gecompliceerder wordt en kostenverhoging wordt veroorzaakt.

35 Dit nadeel geldt ook voor een andere werkwijze, die door Dunne e.a.

8300988

wordt beschreven in Agglomeration methods of improving FBC sorbent utilisation and combustion efficiency, 6th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Atlanta, U.S.A., April 9-11 (1980) blz. 1004, namelijk het agglomereren van reststoffen met water.

5 De bij de bovenbeschreven werkwijzen toegepaste behandeling is daarom nodig, omdat bij de in de verbrandingsinrichting plaatsvindende verhitting van de toeslagstof het daarin aanwezige calciumcarbonaat (en magnesiumcarbonaat) tot calciumoxyde (en magnesiumoxyde) ontleedt. Het calciumoxyde (gebrande kalk) dat ontstaat, is in staat om de zwaveldi-
10 oxyde op te nemen. Met zuurstof uit de verbrandingslucht ontstaat hierbij calciumsulfaat (anhydriet). Door het relatief grote moleculaire volume van calciumsulfaat ten opzichte van calciumcarbonaat en calciumoxyde treedt verstopping op van poriën, die bij de ontleding van calciumcarbonaat ontstaan. Hierdoor wordt slechts een beperkt deel van de
15 aanwezige calciumoxyde in calciumsulfaat omgezet, en wel in het algemeen minder dan 30-35%, zoals ook in het Duitse Offenlegungsschrift 27 35 436 wordt vermeld. Uiteraard werkt deze beperkte omzetting belastend op de procesvoering, doordat veel meer kalksteen nodig is, dan bij een betere omzetting vereist zou zijn. Dientengevolge dienen opslag en transportin-
20 richting aan deze grotere hoeveelheden aangepast te zijn.

Het is voorts door J.C. Montagna e.a. in Regeneration of sulfated dolomite from a coal-fired FBC Process by reductive decomposition of a calciumsulfate in a fluidized bed. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 16
(2), 1977, blz. 230, voorgesteld de toeslagstoffen te regenereren. De
25 zwaveldioxyde wordt bij deze werkwijze door een warmtebehandeling van de reststoffen in geconcentreerde vorm terug gevonden en kan via bekende processen worden omgezet in zwavel, zwavelzuur e.d. De toeslagstof kan daarna opnieuw worden gebruikt. Deze regeneratie levert echter nog problemen op, terwijl voorts het aantal gebruikscycli e.d. beperkt is en
30 het proces relatief gecompliceerd is.

Uit de literatuur is voorts bekend (zie bijvoorbeeld J. Shearer e.a. The mechanism of the salt additive effect on the SO₂ reactivity of limestone, 5th Int. Conf. on Fluidized Bed Comb. Washington D.C., 12 december 1977, M-78-68 (Vol. 2) blz. 776, dat door toevoeging van enkele
35 procenten natriumchloride, calciumchloride e.d. een belangrijke verbetering van de binding van de zwaveldioxyde optreedt. Deze methode wordt in de praktijk niet toegepast, omdat deze stoffen in het algemeen sterk corrosieversnellend werken onder de in de verbrandingsinstallatie heersende omstandigheden.

40 Gevonden werd, dat men bij een werkwijze van het in de aanhef be-

8300988

schreven type geen extra water behoeft toe te voegen, waardoor geen extra warmteverlies optreedt, indien de te behandelen, gedeeltelijk gesulfateerde toeslagstof in aanraking wordt gebracht met de te verbranden kool. Deze behandeling wordt doelmatig uitgevoerd in een
 5 systeem dat gebruikt wordt voor het transport van de kool vanuit de opslag naar de verbrandingsinstallatie, zodat geen extra apparatuur nodig is om de reactivering uit te voeren.

Als uitgangsmateriaal kan men materiaal gebruiken dat afkomstig is van de uit de installatie afkomstige vaste afvalstromen (assen), met
 10 voordeel vermengt men hete asresten met te verbranden kool. De behandeling kan worden gecombineerd met een extrusieproces voor kool. Een geschikte behandelingsduur is 1-10 minuten, hoewel ook kortere of langere tijden kunnen worden toegepast.

Voor het verkrijgen van een goed contact met de kooldeeltjes met het
 15 te behandelen materiaal is het van voordeel als de kooldeeltjes een grootte van ten hoogste 6 mm hebben.

De werkwijze volgens de uitvinding kan uitstekend worden gecombineerd met de op zichzelf bekende behandeling voor de terug te voeren assen voor het agglomereren (zie Dunne e.a. Agglomeration methods of
 20 impairing FBC sorbent utilisation and combustion efficiency, 6th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Atlanta, U.S.A., April 9-11 (1980) blz. 1004.

Het bijzondere voordeel van de uitvinding is dat geen extra water behoeft te worden toegevoegd, maar het in de kolen van nature aanwezige
 25 water kan worden toegepast. Dit watergehalte bedraagt 6-12, meestal 7-10 gew.%. Het is bijzonder voordelig dat bij de werkwijze volgens de uitvinding de bestaande apparatuur kan worden gebruikt.

Belangrijk is dat calciumsulfaten minder problemen opleveren als reststof dan calciumoxyde.
 30 Calciumoxyde, dat bij de werkwijze volgens de uitvinding door het vakere recirculeren in geringere hoeveelheden aanwezig is, is indien aanwezig in een gehalte boven de 5 gew.% een chemische afvalstof.

In de praktijk wordt bij het recirculeren de recirculatie zodanig ingesteld, dat bij een continu proces het aantal cycli 2 tot 3 be-
 35 draagt.

De temperatuur, welke bij de behandeling wordt toegepast, is niet van direct belang, uiteraard moet deze temperatuur wel beneden in de ontledingstemperatuur van calciumhydroxyde liggen, d.w.z. beneden 300-400°C.

40 De toegepaste temperatuur is niet doorslaggevend, van belang is,

8300988

Het restgehalte van sulfide of sulfaat is bij een wervelbedverbranding vrij laag en bedraagt afhankelijk van de installatie 1,5-5 gew.%. Het gehalte is mede afhankelijk van de plaats waar de as wordt onttrokken. Vliegashouding wordt bijvoorbeeld meestal door doekenfilters afgefilterd en het zwavelgehalte van de as in cycloon en doekenfilters bedraagt meestal 2-2,5 gew.%. Een gedeelte van de as wordt echter uit het wervelbed afgetapt en daar kan het zwavelgehalte oplopen van tot 5 gew.%.

dat het in de kool aanwezige water voldoende verdampt, dat kan zowel door een hogere temperatuur als door een langere verblijftijd worden bereikt. Bij de huidige praktijk wordt een temperatuur toegepast van 50-300°C, in het bijzonder 70-120°C.

5 De werkwijze volgens de uitvinding kan voordelig worden gecombineerd met een extrusieproces voor kool, zoals bijvoorbeeld is beschreven in de Nederlandse octrooiaanvraag 82.01824. Ook andere transportsystemen kunnen worden toegepast. Voorbeelden hiervan zijn pneumatische systemen en schroeftransporteurs.

10 Bij de werkwijze volgens de uitvinding worden de kolen en (een deel van de reststoffen) gezamenlijk in het transportsysteem gebracht. Dit in het transportsysteem brengen behoeft echter niet op dezelfde plaats te geschieden. De behandeling wordt bij voorkeur, doch niet noodzakelijk boven het kookpunt van water uitgevoerd, waardoor een goed contact van
15 het water met de reststoffen wordt gewaarborgd.

De werkwijze volgens de uitvinding is geschikt voor alle koolsoorten, mits deze voldoende water bevatten. Indien niet voldoende water aanwezig is moet extra water worden toegevoegd, gezien de kleine vereiste hoeveelheid water is echter een lager watergehalte reeds voldoende.
20 Gewoonlijk bevat kool echter voldoende water.

Een goede menging van de kool met de te behandelen toeslagstoffen is niet vereist. Voldoende watertransport kan door de dampfase plaatsvinden.

Behalve door vermindering van de waterbehoefte in vergelijking met
25 andere processen, waarbij op een andere manier (met extra water) wordt gereactiveerd, verkrijgt men ook een beter rendement warmteopwekking, doordat minder kalksteen nodig is. De mindere behoefte aan kalk leidt tot verbetering van het rendement met ongeveer 0,5%.

Bij de eerste sulfatering van kalksteen (Carmeuse Engis deeltjes-
30 grootte 1-1,2 mm) verkrijgt men bij een werkwijze volgens de uitvinding een omzetting van ongeveer 10 gew.%, bij een tweede sulfatering na reactivering kan men hierbij 30 à 40 gew.% meer omzetten, zodat men op maximaal 50 gew.% komt. Bij volgende behandelingen verkrijgt men een kleinere winst aan om te zetten produkten. Bij toepassing van een andere
35 kalksteensoort (Dumont-Waulier) werden vergelijkbare resultaten verkregen.

De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van enige tekeningen.

In figuur 1 en 2 wordt schematisch weergegeven op welke wijze een wervelbedinstallatie momenteel wordt bedreven.

40 In de figuren 3 t/m 5 is schematisch weergegeven op welke wijze een

8300988

wervelbedinstallatie bedreven kan worden volgens de onderhavige uitvinding. Als weergegeven in figuur 1 worden de kolen en de toeslagstof uit silo's 1 en 2 via schroeftransporteurs of andere transportsystemen 3 en 4 in het wervelbed 5 gebracht. In voorkomende 5 gevallen worden de transportsystemen 3 en 4 gecombineerd. De met fijne deeltjes beladen rookgassen, die ontstaan bij de verbranding, worden gereinigd door middel van cyclonen 6 en/of filters 7. Reststoffen (assen) uit het wervelbed 5, de cyclonen 6 en/of de filters 7 worden afgevoerd.

10 Een verbetering van het verbrandingsrendement en de zwavelbinding en dientengevolge een vermindering van de hoeveelheid afvalstoffen worden verkregen bij de werkwijze weergegeven in figuur 2. Hierbij worden de assen uit de cyclonen en/of filters teruggevoerd naar het wervelbed 5.

15 In figuur 3 is aangegeven op welke wijze bedas kan worden teruggevoerd volgens onderhavige uitvinding. De as wordt via een daarvoor aan-gebrachte transportleiding 8 in het transportsysteem 3, wat tevens dient voor het transport van kolen, gebracht. In dit transportsysteem vindt (na eventuele opwarming) de reactivering van gedeeltelijk gesulfateerde 20 toeslagstof met behulp van het uit de kolen afkomstige water plaats.

De werkwijze in figuur 4 verschilt van die in figuur 3, omdat in figuur 4 de cycloonas teruggevoerd en gereactiveerd wordt.

De werkwijze in figuur 5 verschilt van die in figuur 3, omdat in figuur 5 de filteras teruggevoerd en gereactiveerd wordt.

25 De uitvinding beperkt zich niet tot de werkwijze geschetst in figuur 3 t/m 5. Ook mogelijke combinaties van de genoemde werkwijzen vallen onder de uitvinding.

Ook beperkt de uitvinding zich niet tot de wervelbedverbranding van steenkool. Ook op andere steenkoolverbrandingsprocessen (zoals bijvoor- 30 beeld poederkoolverbranding), waarbij zwavelbindende toeslagstoffen gebruikt worden, is de uitvinding van toepassing.

De uitvinding wordt verder toegelicht, doch niet beperkt, door de volgende voorbeelden.

Voorbeeld 1

35 Van een monster cycloonas dat afkomstig is uit de 4MW wervelbedverbrandingsinstallatie van TNO werd de reactiveerbaarheid onderzocht. Zonder speciale behandeling werd (naast de in de installatie reeds opgetreden zwaveldioxyde-opname) 0,1 g SO₂ per gram (droge) cycloonas gebonden. Dit werd bepaald in een synthetisch rookgas dat 0,3% SO₂ be- 40 vatte.

8300988

Vervolgens werd eenzelfde uitgangsmonster 2 uren bewaard in een autoclaaf bij een temperatuur van rond 300°C en een druk van circa 25 bar. Per gram cycloonas werd 0,1 ml water toegevoegd. Dit werd niet met de as in contact gebracht. Na afloop werd de zwaveldioxyde-opname
 5 bepaald (op dezelfde wijze als boven). Er bleek nu 0,15 g SO₂ per gram cycloonas te worden gebonden.

De wervelbedverbrandingsinstallatie werd hierbij bedreven met een omzetting van 526 kg poolse kool bevattende 0,86% zwavel met 41 kg kalksteen (Carmeuse Engis). De moleculaire calcium-zwavelverhouding was
 10 hierbij 3.

Voorbeeld II

Eenzelfde uitgangsmonster als bijvoorbeeld I werd in een autoclaaf gebracht en op een temperatuur van 300°C en een druk van circa 25 bar gehouden. Inplaats van water werd nu per gram cycloonas 1,2 g poolse
 15 steenkool met een vochtgehalte van 7,5 gew.% toegevoegd. As en steenkool werden niet gemengd. Ook van dit monster werd na afloop de zwaveldioxyde-opname bepaald. Er bleek nu 0,19 g SO₂ per gram cycloonas te worden gebonden. De hoeveelheid gebonden SO₂ is in dit geval bijna tweemaal zo groot als zonder behandeling (zie voorbeeld I).

Voorbeeld III

Een tweede cycloonasmonster (afkomstig van een andere proef van de 4MW-installatie, die verkregen is met een verhouding van calcium tot zwavel van 1, een hoeveelheid steenkool van 518 kg en een hoeveelheid kalksteen van 14 kg) werd ook op reactiveerbaarheid onderzocht. Zonder
 25 behandeling werd hierin (naast de in de installatie opgetreden zwaveldioxydeopname) 0,02 g SO₂ per gram cycloonas opgenomen. Vervolgens werd eenzelfde uitgangsmonster 2 uren in een autoclaaf bij 200°C en een druk van circa 15 bar gehouden. Per gram cycloonas werd 0,5 g steenkool (vochtgehalte 7,5 gew.%) toegevoegd. As en steenkool werden niet ge-
 30 mengd. Ook van dit monster werd na na afloop de zwaveldioxyde opname bepaald. Er bleek nu 0,03 g SO₂ per gram cycloonas te worden gebonden, zijnde ongeveer anderhalf maal zoveel als zonder voorbehandeling.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het met water behandelen van gedeeltelijk gesulfateerde toeslagstof, die gebruikt wordt voor de binding van zwaveldioxyde bij de verbranding van kool in een wervelbed, met het kenmerk, dat men de te behandelen, gedeeltelijk gesulfateerde toeslagstof in aanra-
5 king brengt met te verbranden kool.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de behandeling uitvoert in een systeem dat gebruikt wordt voor het transport van de kool vanuit de opslag naar de verbrandingsinstallatie.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men als
10 uitgangsmateriaal, materiaal gebruikt dat afkomstig is van de uit de installatie afkomstige vaste afvalstromen (assen).

4. Werkwijze volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat men het toeslagmateriaal enige malen recirculeert.

5. Werkwijze volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat men hete
15 asresten met te verbranden kool mengt.

6. Werkwijze volgens conclusie 1-5, met het kenmerk, dat men de behandeling combineert met een extrusieproces van de kool.

7. Werkwijze volgens conclusie 1-6, met het kenmerk, dat men een behandelingsduur van 5-10 minuten toepast.

20 8. Werkwijze volgens conclusie 1-7, met het kenmerk, dat men kooldeeltjes met een grootte van ten hoogste 6 mm toepast.

9. Werkwijze voor het verbranden van kool in een wervelbed onder het toevoegen van toeslagstoffen, met het kenmerk, dat men de verkregen asresten geheel of gedeeltelijk terugleidt naar de toevoer van kool, deze
25 ze daarmee mengt en vervolgens naar de verbranding terugleidt.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men geen extra water toevoegt.

fig -1

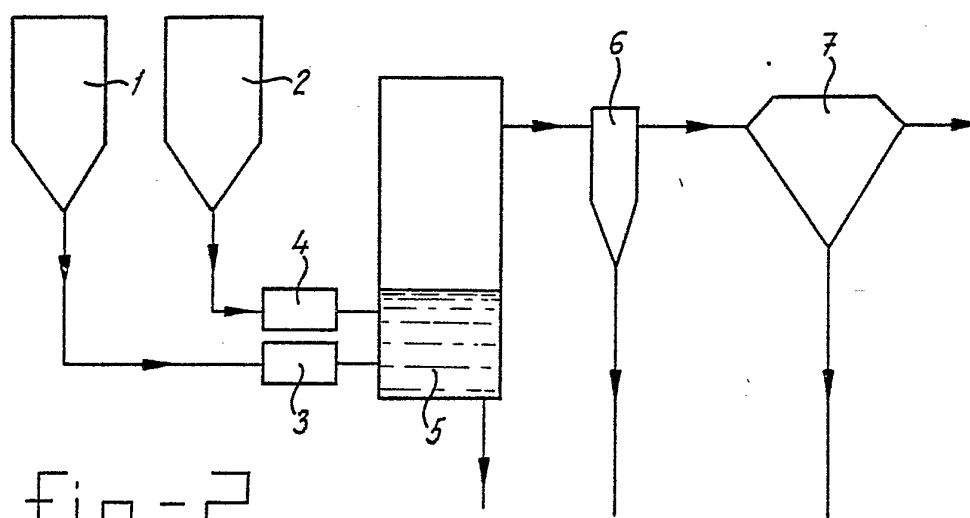


fig -2

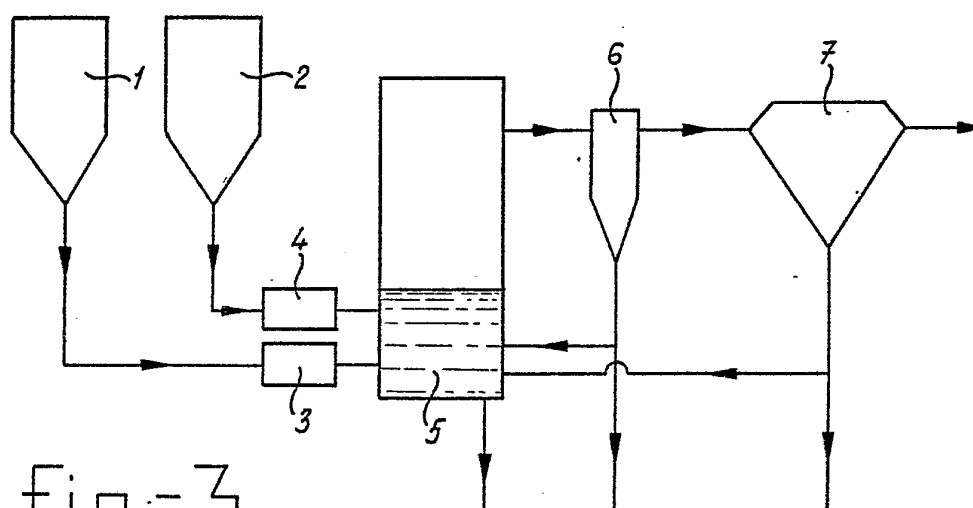


fig -3

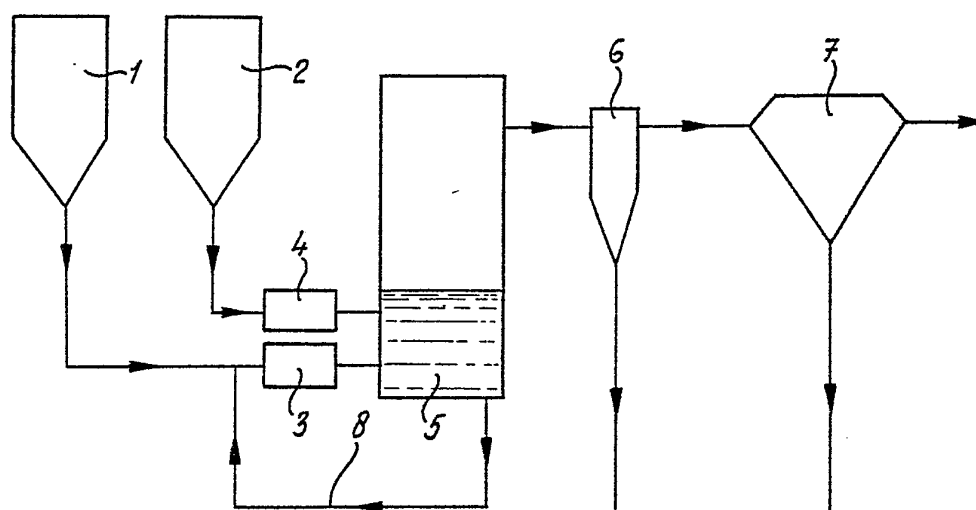


fig-4

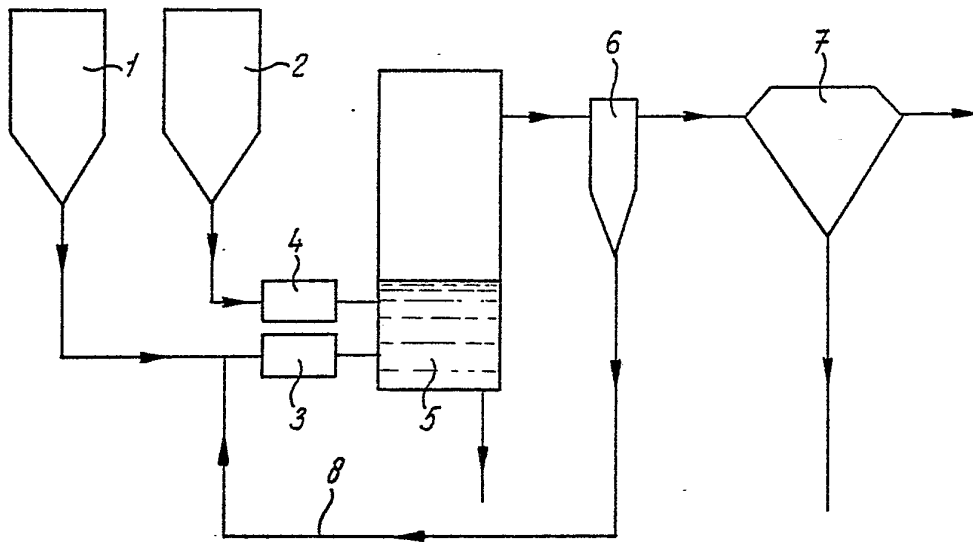


fig-5

