

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/085375 A2

(43) Date de la publication internationale
18 juin 2015 (18.06.2015)

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/BE2014/000067

(22) Date de dépôt international :
9 décembre 2014 (09.12.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2013/0822 10 décembre 2013 (10.12.2013) BE

(71) Déposant : NEW LIME DEVELOPMENT SPRL
[BE/BE]; Rue de l'Industrie 3, B-4530 Villers-le-Bouillet
(BE).

(72) Inventeur : DUMONT Philippe; Rue Warfusée 78, B-
4470 Saint-Georges-sur-Meuse (BE).

(74) Mandataires : POWIS DE TENBOSSCHE, Roland et
al.; Cabinet Bede SA, Boulevard Général Wahis 15, B-
1030 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)



WO 2015/085375 A2

(54) Title : HYDRATED LIME COMPOSITION FOR SMOKE TREATMENT

(54) Titre : COMPOSITION À BASE DE CHAUX HYDRATÉE POUR LE TRAITEMENT DE FUMÉES

(57) Abstract : The invention relates to a composition for smoke treatment comprising: hydrated lime having a BET specific surface area no lower than 25 m²/g and a BJH total porous volume no lower than 0.1 cm³/g; at least one additive selected from the group made up of NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ and the mixtures thereof, the additive/hydrated lime ratio by weight being higher than 1:100; and less than 5 % water by weight.

(57) Abrégé : Composition pour le traitement de fumées comprenant : - de la chaux hydratée présentant une surface spécifique BET égale ou supérieure à 25m²/g et un volume poreux total BJH égal ou supérieur à 0,1 cm³/g; - au moins un additif choisi parmi le groupe constitué de NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ et leurs mélanges, le rapport en poids additif/chaux hydratée étant supérieur à 1 : 100, - moins de 5% en poids d'eau.

Composition à base de chaux hydratée pour le traitement de fumées.

La présente invention se rapporte à une composition à base de chaux hydratée, à un procédé de fabrication d'une telle composition et à son utilisation pour le traitement de fumées (par voie sèche), en particulier pour l'abattement des composés soufrés et halogènes des gaz de fumées.

On entend par chaux hydratée, également appelée chaux éteinte, pulvérulente, un ensemble de particules solides, principalement constituées d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 . Cette chaux éteinte peut évidemment contenir des impuretés, telles que l'oxyde ou l'hydroxyde de magnésium, la silice, l'alumine, etc., à hauteur de quelques dizaines de grammes par kilo. D'une manière générale, la taille des particules de cette matière pulvérulente est intégralement inférieure à 1 mm et souvent inférieure à 250 μm . La chaux éteinte peut contenir de l'eau libre, à savoir non liée chimiquement au composé, jusqu'à environ 50 g/kg.

La désacidification des fumées d'incinérateurs ou de centrales électriques à charbon s'opère essentiellement sous trois formes distinctes, à savoir la voie humide, la voie sèche et la voie semi-sèche.

Dans le traitement par voie humide ou semi-sèche, on met en contact les fumées avec une solution ou suspension contenant de l'hydroxyde de calcium ou du calcaire moulu. Les gros inconvénients de ce traitement est la préparation de la solution ou suspension, mais également le traitement de boues résiduelles. De plus, ce type de procédé requiert des investissements importants.

Pour éviter les problèmes du traitement par voie humide ou semi-humide, on a proposé le traitement des fumées par voie sèche. Dans un tel traitement, les agents d'absorption sont injectés dans les fumées à l'état sec ou pulvérulent.

L'utilisation de soude, de carbonate ou de bicarbonate de sodium pulvérulent dans le traitement par voie sèche est très efficace, mais présente deux grands

inconvenients, à savoir le coût et le traitement des sels résiduels sodiques, vu leur grande solubilité.

On a également proposé d'utiliser du calcaire broyé et de la chaux éteinte dans le procédé par voie sèche. Dans un tel traitement, le taux d'utilisation de l'agent
5 était faible, ceci en particulier vu la faible réactivité et le faible temps de contact gaz-solide.

De nombreuses recherches ont été effectuées pour améliorer le taux d'utilisation de la chaux. En effet, il s'est avéré que pour répondre aux normes de pollution, il a
10 été nécessaire d'utiliser une quantité largement excédentaire de chaux hydratée par rapport à la quantité requise en cas de réaction totale stœchiométrique.

On a ainsi proposé de modifier l'hydroxyde de calcium, par exemple tel que décrit
15 dans le brevet EP558522 ou US5306475.

Comme décrit dans WO2007/000433, "la chaux éteinte pulvérulente est utilisée dans de nombreuses applications, en particulier comme neutralisant de composés acides (HCl, SO₂, HF, SO₃...) présents dans les gaz de fumées. Dans ce procédé
20 par "voie sèche", simple et peu coûteux, la chaux pulvérulente, utilisée comme absorbant, est directement mise en contact avec les gaz à épurer. Cependant, la réaction de neutralisation entre gaz et matière solide n'est pas aisée et un excès important de réactif calcique est souvent nécessaire par rapport à la quantité d'acide à neutraliser, afin de respecter les normes d'émission de plus en plus
25 contraignantes. Cet excès de réactif pose surtout le problème de la génération supplémentaire de sous-produits ou résidus, à traiter en aval. Afin de réduire l'excès de réactif ou absorbant à mettre en œuvre, de nombreux produits à base de chaux éteinte pulvérulente ont été développés, de façon à obtenir une meilleure aptitude à capter des gaz acides par voie sèche encore appelé "procédé sec". En
30 particulier, il est connu de favoriser la captation d'HCl gazeux par des chaux éteintes classiques, en combinant ces dernières à un additif, tel que les hydroxydes ou carbonates alcalins ou des chlorures alcalins [CHEN, D. et coll., International

Académie Publishers, 1999, pp. 337-342]. Dans ce document, l'additif en question est ajouté à l'eau d'extinction de la chaux vive lors de la préparation de la chaux hydratée. Les auteurs observent une amélioration des performances d'abattement d'HCl gazeux de la chaux éteinte ainsi obtenue, par rapport à l'absence d'additif, à des températures de mise en oeuvre supérieures à 200°C. Par contre, aucun effet sur l'abattement de SO₂ n'est évoqué.

Toujours selon le document WO2007/000433, "d'autres travaux, tels que présentés dans le brevet US 4 604 269, préconisent l'ajout, à l'eau d'extinction de la chaux vive, d'additifs tels que l'hydroxyde de sodium (NaOH) à hauteur de 5% à 10% en poids, par rapport à la chaux vive, ou encore de chlorures, tels que le chlorure de calcium (CaCl₂). La chaux éteinte, ainsi obtenue, favorise la désulfuration des fumées à "basse" température, à savoir moins de 230°C, et de préférence moins de 175°C. En effet, l'action de l'additif se révèle lorsque la température de mise en oeuvre de l'absorbant diffère du point de rosée de moins de 25°C, de préférence moins de 10°C. Dans ces conditions, l'additif a pour résultat de rendre l'absorbant déliquescents en présence d'humidité, ce qui favorise la présence d'un film liquide à l'interface solide-gaz et améliore la captation de SO₂."

Selon encore le document WO2007/000433, il est encore spécifié ce qui suit en ce qui concerne l'état de la technique :

"Le document WO 88/09203 reprend ce concept d'ajout d'un composé alcalin, comme le NaOH ou de chlorures tels le CaCl₂, à l'eau d'extinction de la chaux vive. Les quantités et l'effet de ces additifs ne sont pas vraiment commentés. Le premier aurait le rôle d'accroître la basicité de l'absorbant, le second de retenir l'eau, comme dans le cas du brevet US 4 604 269 mentionné ci-dessus.

Le document [Method for producing reactive Coolside sorbent - Production of reactive sorbent for cool-size process - by hydrating quicklime with water containing sodium chloride

aqueous solution, *Research Disclosure*, 1988, 295(898), No. 29564, ISSN : 03744353], confirme l'influence positive pour la désulfuration dans des conditions proches de la saturation (de préférence moins de 20°C au-dessus du point de rosée)

5 d'additifs comme Na₂CO₃, NaOH, CaCl₂ et surtout NaCl, présent à plus de 5% en poids de l'absorbant, par ajout à l'eau d'extinction. Cependant, la chaux éteinte ainsi modifiée présente une surface spécifique BET inférieure à celle de la chaux hydratée classique, obtenue en l'absence d'additif. Dans les

10 conditions de mise en oeuvre étudiées, l'utilisation d'additifs organiques, tels les sucres et tensioactifs, n'améliore pas la désulfuration des chaux éteintes.

On a prévu ici de qualifier de "première génération" les

15 absorbants de l'art antérieur à base de chaux éteinte, dont l'aptitude à capter des gaz acides a été améliorée par rapport à une chaux éteinte "classique" ou "standard", par ajout d'un additif du type de ceux précités, c'est-à-dire une modification par voie "chimique".

20 Il existe une autre classe d'absorbants à base de chaux éteinte, dont l'aptitude à capter des gaz acides est supérieure à celle d'une chaux hydratée classique. L'avantage de ces absorbants provient alors d'une modification des propriétés physiques, en

25 l'occurrence la texture, à savoir une surface spécifique BET plus élevée et/ou un volume poreux BJH plus élevé. On qualifiera ces absorbants de "seconde génération", issu d'une modification par voie "physique", voir [OATES, J.A.H., *Lime and limestone*, Weinheim : Wiley-VCH, 1998, 455, pp.219- 221

30 J. On connaît, par exemple du document WO97/14650, une composition de chaux pulvérulente comprenant des particules d'hydroxyde de calcium présentant une surface spécifique BET

supérieure à 25 m²/g et un volume poreux total BJH de désorption à l'azote d'au moins 0,1 cm³/g.

5 *Ce document décrit en particulier un produit à base de chaux hydratée, dont le volume poreux BJH et la surface spécifique BET sont nettement plus développés que ceux d'un hydroxyde de calcium standard. L'aptitude à capter des gaz acides d'une telle chaux hydratée est clairement améliorée par rapport à une chaux hydratée classique mais aussi par rapport à une*
10 *éteinte de première génération. La chaux hydratée de seconde génération selon la demande de brevet internationale WO97/14650 est considérée actuellement comme le réactif calcique le plus performant pour la captation de gaz acides par voie sèche, dans une large gamme de conditions opératoires."*

15

Ce document WO2007/000433 préconise une chaux pulvérulente de plus de 25m²/g comprenant en outre un métal alcalin à raison de moins de 3,5% en poids. Bien que le document suggère une inefficacité de traitement avec une teneur en métal alcalin de plus de 3,5% en poids, le tableau 5 de ce document enseigne
20 qu'une chaux de seconde génération (WO97/14650) additionnée de NaOH à raison de 50g/kg est inefficace. Une teneur de 50g/kg de NaOH correspond à une teneur en métal alcalin de (23/40) x 50g par kg, soit une teneur de 2,875% en métal alcalin.

25 En répétant les exemples de réalisation du document WO 2007/000433 utilisant le procédé préféré, il n'a pas été possible d'obtenir un traitement efficace des fumées, avec un taux d'utilisation important de la chaux.

30 L'utilisation d'une chaux hydratée additionnée de 5% en poids de sodium carbonate ou bicarbonate a déjà été testée par l'US Environmental Protection Agency, "Performance of Sorbents with and without additives, injected into a small innovative furnace", Rakes et al, 1st Joint Symposium on Dry SO₂ and

simultaneous SO₂/NO_x Control Technologies, San Diego, California, November 13, 1984.

Les conclusions de ce rapport sont que l'utilisation de sodium carbonate ou bicarbonate à raison de 5% en poids de l'absorbant à base de calcium (hydroxyde de calcium, hydroxyde de calcium et magnésium et carbonate de calcium)
5 améliore la capture du soufre. Ce document stipule toutefois que la capture du SO₂ par de l'hydroxyde de calcium n'est pas fortement améliorée par l'utilisation de ces additifs (carbonate ou bicarbonate de sodium).

10 Lors du traitement de fumées par voie sèche par de la chaux hydratée sèche pulvérulente présentant une surface spécifique de l'ordre de 15 à 20m²/g, on remarqué que le taux d'utilisation de la chaux n'était que de l'ordre de 10% dans un procédé industriel. Dès lors, il est nécessaire d'injecter un large excès de chaux pulvérulente dans les fumées pour répondre aux normes d'émission actuelles.

15 Ainsi, industriellement, il a été requis d'injecter par rapport au SO₂ et HCl présents dans les fumées une quantité de chaux égale à 3,5 à 6,5 fois la quantité de chaux qui aurait été nécessaire en cas de réaction complète stœchiométrique. (Par taux d'utilisation dans le présent mémoire, on entend la quantité de chaux hydratée, exprimée en %, qui a réagi avec le SO₂ ou l'HCl pour former des sulfites, des
20 sulfates ou des chlorures de calcium.)

On connaît par le document US4767605 un procédé de traitement de fumées au moyen d'absorbants qui peut comprendre par exemple du NaHCO₃, NH₄HCO₃, Al(OH)₃, silica gel, Ca(OH)₂, des sels comprenant de l'eau de cristallisation tels
25 que CaCl₂ ou Al₂O₃. Ainsi qu'il ressort de la description et des revendications de ce document, le procédé est essentiellement basé sur l'utilisation de bicarbonate de sodium pour libérer du dioxyde de carbone pour former un absorbant activé. Le document enseigne que le mélange de chaux hydraté contenant du chlorure est préparé par extinction de chaux vive en présence d'acide chlorhydrique, ce qui
30 conduit à une chaux hydratée présentant une très faible surface spécifique.

Ce document ne décrit pas un mélange comprenant une chaux hydratée à grande surface spécifique, associé à un additif et à un composé sodé permettant un taux

d'utilisation améliorée de la chaux hydratée, combiné à une meilleure efficacité du traitement de désulfuration et de déchloration. Le document US4767605 ne décrit pas, ni ne suggère une composition permettant d'obtenir de tels résultats.

- 5 On connaît encore par le document US4552767 un absorbant de CO₂ comprenant de l'hydroxyde de calcium, de l'hydroxyde de sodium ou de potassium, et éventuellement du chlorure de calcium. Ce document ne décrit pas l'utilisation de chaux hydratée à grande surface spécifique, ni ne suggère une composition permettant un meilleur taux d'utilisation de la chaux hydratée dans le traitement
10 des fumées, par rapport au taux obtenu au moyen d'une chaux hydratée grande surface spécifique.

On a remarqué maintenant que la performance de la capture du SO₂ pouvait encore être améliorée en combinant à une chaux de grande surface spécifique des additifs
15 chlorés et sulfate, ajouté à la fin de l'étape d'extinction ou après l'étape d'extinction. sodée des additifs hygroscopiques. La composition selon l'invention s'est avérée permettre une excellente capture de composés chlorés des fumées, mais également d'autres composés présents dans les fumées, tout en assurant un excellent taux d'utilisation de l'hydroxyde de calcium pour la capture de composés acides
20 présents dans les fumées.

L'invention a pour objet une composition pour le traitement de fumées comprenant :

- plus de 80% en poids de chaux hydratée sous forme de particules d'hydroxyde de calcium présentant une surface spécifique BET égale ou supérieure à 25m²/g,
25 avantageusement de plus de 30m²/g, et un volume poreux total BJH égal ou supérieur à 0,1 cm³/g;
- au moins un additif choisi parmi le groupe constitué de NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ et leurs mélanges, le rapport en poids additif/chaux hydratée étant supérieur à 1 : 100,
30 avantageusement entre 1 : 100 et 1 : 10, de préférence entre 1 : 50 et 1 : 20,

- au moins 1% en poids, avantageusement de 1 à 10% en poids, de préférence de 1 à 5% en poids d'au moins un composé sodé choisi parmi NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ et leurs mélanges, et
 - moins de 5% en poids, avantageusement moins de 3% en poids d'eau, de
- 5 préférence moins de 1% en poids.

De manière plus spécifique, le composition comprend en tant qu'additif au moins du NaCl et en outre comme composé sodé choisi parmi NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ et leurs mélanges au moins du Na₂CO₃, et même essentiellement du Na₂CO₃.

10

En particulier, au moins 98% en poids, avantageusement 99% en poids de la composition suivant l'invention est constituée de chaux hydratée, de NaCl, de Na₂CO₃, de NaHCO₃ et d'eau.

- 15 Selon une forme de réalisation particulièrement préférée, au moins 98% en poids, avantageusement 99% en poids de la composition est constituée de chaux hydratée, de NaCl, de Na₂CO₃ et d'eau.

20 Selon une forme de réalisation avantageuse, le rapport en poids additif + composé sodé choisi parmi NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ et leurs mélanges / chaux hydratée est supérieur à 1 : 50, avantageusement supérieur à 1 : 20, de préférence compris entre 1 : 20 et 4 : 20, plus spécifiquement entre 2:20 et 3:20.

25 Selon des particularités de forme de réalisation, la composition présente une ou plusieurs des particularités suivantes :

- les particules d'hydroxyde de calcium ont une taille moyenne en poids inférieure à 100µm, et/ou
 - la composition se présente au moins partiellement sous la forme de grains avec une taille moyenne en poids comprise entre 0,5mm et 7mm, et/ou
- 30 - la composition se présente sous la forme d'un mélange de particules d'hydroxyde de calcium de taille moyenne en poids inférieure à 100µm et de grains de taille moyenne en poids de 0,5mm à 7mm.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition suivant l'invention, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- 5 - préparation d'une composition humide d'hydroxyde de calcium présentant une teneur en humidité comprise entre 5 et 40% en poids, avantageusement de 5 à 20% en poids, de préférence de 5 à 15% en poids (la composition humide comprend avantageusement moins de 10% en poids, de préférence moins de 5% en poids de CaO, avant son séchage);
- 10 - séchage éventuel de ladite composition humide pour obtenir une composition séchée comprenant une teneur en eau libre de moins de 10% en poids, avantageusement de moins de 5% en poids, de préférence de moins de 3% en poids, en particulier de moins 1% en poids;
- 15 - au moins une première étape d'ajout à ladite composition humide ou séchée d'hydroxyde de calcium d'un additif choisi parmi le groupe constitué de NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ et leurs mélanges, et/ou éventuellement, mais avantageusement d'un composé sodé choisi parmi le groupe constitué de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, et leurs mélanges, de manière à obtenir une composition humide ou sensiblement sèche d'hydroxyde de calcium et d'additif et/ou de composé sodé (Dans le cas préféré où la composition contient à la fois un additif et un composé sodé, on peut
20 par exemple ajouter l'additif en premier et ensuite le composé sodé ou l'additif prémélangé au composé sodé ou le composé sodé en premier suivi de l'ajout de l'additif. Un prémélange sous forme de particules sèches ou de solution d'additif et de composé sodé est préféré),
- 25 - si la teneur en eau libre de la composition est supérieure à 5% en poids, séchage de la composition pour réduire sa teneur en eau libre à moins de 5% en poids, avantageusement à moins de 3% en poids, de préférence à moins de 1% en poids, et
- 30 - une deuxième étape d'ajout éventuel à ladite composition séchée d'un additif choisi parmi le groupe constitué de NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ et leurs mélanges, et/ou éventuellement, mais avantageusement d'un composé sodé choisi parmi le groupe constitué de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, et leurs mélanges. Ce dernier ajout est

alors avantageusement effectué sous forme de particules sèches, en particulier sous forme d'un mélange sec de l'additif et du composé sodé.

Dans le procédé selon l'invention, la première étape d'ajout et la deuxième étape d'ajout éventuelle sont adaptées pour que la composition soit une composition
5 selon l'invention telle que décrite ci-avant.

Avantageusement, l'additif est ajouté à ladite composition humide ou séchée d'hydroxyde de calcium, au moins en partie sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une suspension aqueuse contenant au moins 25% en poids, avantageusement
10 au moins 30% en poids, de préférence au moins 50% en poids d'additif et/ou sous forme de solide pulvérulent.

De préférence, le composé sodé choisi parmi le groupe constitué de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, et leurs mélanges est ajouté à ladite composition humide ou
15 séchée d'hydroxyde de calcium, au moins en partie sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une suspension aqueuse contenant au moins 25% en poids, avantageusement au moins 30% en poids, de préférence au moins 50% en poids d'additif et/ou sous forme de solide pulvérulent.

20 Selon des détails avantageux du procédé selon l'invention, le procédé de préparation présente l'une ou l'autre des particularités suivantes :

- la composition humide d'hydroxyde de calcium et d'additif et éventuellement de composé sodé choisi parmi le groupe constitué de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, et leurs mélanges est soumise à une étape d'agglomération et/ou de granulation, avant
25 d'être soumise à une étape de séchage, et/ou
- on ajoute à ladite composition humide ou séchée d'hydroxyde de calcium, une composition humide ou séchée d'additif comprenant également de l'hydroxyde de calcium ou de l'oxyde de calcium, et/ou
- le séchage est opéré en mettant en contact la composition à sécher avec de l'air
30 chaud, présentant avantageusement une température comprise entre 100°C et 250°C.

L'invention a également pour objet un procédé de traitement de fumées contenant au moins des constituants acides au moyen d'une composition suivant l'invention, dans lequel on met en contact les fumées à traiter avec la composition selon l'invention, en particulier sous forme de grains.

5

Des particularités et détails de l'invention ressortiront de la description suivante de formes de réalisation préférées de l'invention. Dans cette description, il est fait référence à la figure 1, qui montre schématiquement une installation pilote pour la préparation de composition suivant l'invention, et à la figure 2 qui représente schématiquement le dispositif utilisé pour tester des grains d'absorbants selon l'invention.

La figure 1 montre schématiquement une installation de préparation d'une composition suivant l'invention. Cette installation comprend un extincteur à pales 15 3 qui est alimenté en chaux vive (1) et en eau (2), éventuellement additionnée d'un agent (tel que éthylène glycol, triéthanol glycol, triéthanol amine, etc., et leurs mélanges). Tous les essais ont été réalisés à partir d'une chaux vive broyée de même réactivité. (Augmentation de température de 60°C en un temps compris entre 1 et 4 minutes). Le réglage du débit de chaux vive et d'eau est assuré par des alimentateurs ou dispositifs d'alimentation qui permettent d'ajuster la teneur 20 optimale d'humidité (eau libre) de la chaux hydratée à la sortie de l'extincteur. Cette teneur est par exemple comprise entre 10% et 30% et fait l'objet d'un contrôle permanent de la teneur en eau libre.

La chaux hydratée humide est ensuite transférée dans un mélangeur et/ou 25 granulateur (4) muni de pales. Selon la vitesse de rotation des pales (intensité du malaxage), le dispositif permet de mélanger les additifs (5) provenant d'une cuve, de les mettre en suspension aqueuse (cuve 6) ou de mélanger les additifs à l'état sec et pulvérulent. Le granulateur (4) permet de granuler la chaux hydratée humide par agglomération des fines particules d'hydroxyde de calcium. Avantagusement 30 les additifs sont ajoutés sous forme de solution aqueuse.

Après incorporation et mélange des additifs en solution ou à l'état sec (9) ou après granulation (4), la composition suivant l'invention est ensuite séchée pour réduire sa teneur en eau libre à moins de 2% en poids dans un sécheur (7) alimenté en air chaud (8).

5

La composition sèche est soit à l'état pulvérulent ou granulé et est soumise à une filtration par un filtre ou tamis (10) pour séparer différentes fractions granulométriques de la composition, puis stockée en silos (11).

10 Exemple

Dans cet exemple, différentes compositions à base d'hydroxyde de calcium ont été utilisées pour le traitement de fumées. Les fumées à traiter provenaient d'une centrale thermique (puissance 2,5 MW), la teneur en soufre du charbon utilisée dans la centrale était de 1,3%. Les fumées contenaient de 1500 – 1800 mg de SO₂/Nm³, avec une valeur moyenne de 1650 mg SO₂/Nm³. Le taux d'humidité des fumées était d'environ 12% «en volume. La température des fumées au point d'injection de l'absorbant était comprise entre 150°C et 210°C avec une température moyenne de 180°C. Le temps de contact des particules d'absorbant entraînées par le courant de fumées était de 2 à 5 secondes, auquel il faut ajouter celui du contact au niveau du filtre pour récupérer les résidus solides comme l'hydroxyde de calcium résiduel, les sulfates et les sulfites de calcium, ainsi que les cendres volantes provenant de la combustion du charbon.

La teneur en SO₂ a été mesurée en continu pour les fumées avant et après contact avec l'absorbant.

Les performances des différents absorbants ont été calculées sur base de valeurs stabilisées durant 30 minutes. Le taux d'abattement des gaz acides, ainsi que le taux de désulfuration ou de déchloration ont été calculés de la manière suivante :

30 Soit [HCl]₀ et [SO₂]₀ les teneurs en HCl et SO₂ des fumées avant traitement, et [HCl]_f et [SO₂]_f les teneurs en HCl et SO₂ des fumées après traitement,

13

le taux de déchloration (exprimé en %) est égal à :

$$(([\text{HCl}]_0 - [\text{HCl}]_f) / [\text{HCl}]_0) \times 100, \text{ et}$$

5 le taux de désulfuration (exprimé en %) est égal à :

$$(([\text{SO}_2]_0 - [\text{SO}_2]_f) / [\text{SO}_2]_0) \times 100$$

Le taux d'utilisation des absorbants ou le rendement en solide est déterminé en
10 fonction des stœchiométries des réactions de la chaux hydratée avec SO_2 et HCl
[et donc du rapport Ca/S ou Ca/2HCl].

Pour comparer les performances de compositions selon l'invention à celles de
compositions non selon l'invention, neuf absorbants ont été préparés.

15

Absorbant I : chaux hydratée non selon l'invention - comparatif

Cet absorbant a été préparé en utilisant le procédé décrit dans EP0558528. La
chaux vive a été éteinte avec un large excès d'eau contenant de l'éthylène glycol.
20 Avant séchage, l'hydroxyde de calcium humide avait une teneur en eau libre de
20%. Après séchage, la teneur en humidité était de moins de 1% en poids. Après
séchage avec de l'air chaud, la chaux hydratée avait une surface spécifique de
39m². Le produit sec présentait une teneur en eau de moins de 1% en poids.

Absorbant II : chaux hydratée avec NaOH non selon l'invention

On éteint la chaux vive de la même manière que pour l'absorbant I. Après
5 extinction et avant séchage, une solution aqueuse de soude (NaOH – concentration
en soude de 30% en poids) est mélangée à la chaux éteinte humide. Le mélange est
ensuite séché. La quantité de soude ajoutée est adaptée pour obtenir une
concentration en soude de 1,22% par rapport au poids sec de la composition. Le
produit sec présentait une teneur en eau de moins de 1% en poids.

10

Absorbant III : chaux hydratée avec NaOH préparée selon le procédé décrit dans
WO2007/000433 - comparatif

On éteint la chaux vive avec une solution aqueuse contenant de la soude. Après
15 extinction, la chaux avait une teneur en humidité de 10%. La quantité de soude
ajouté est adaptée pour que la chaux présente, après séchage, une teneur en NaOH
de 1,22% en poids. Le produit sec présentait une teneur en eau de moins de 1% en
poids.

20 Absorbant IV : chaux hydratée avec NaCl non selon l'invention

On éteint la chaux vive avec une solution aqueuse contenant du NaCl. Après
extinction, la chaux avait une teneur en humidité de 10%. La quantité de soude
ajouté est adaptée pour que la chaux présente, après séchage, une teneur en NaCl
25 de 3% en poids. La chaux hydratée présentait une surface spécifique de moins de
20m²/g. Le produit sec présentait une teneur en eau de moins de 1% en poids.

Absorbant V : chaux hydratée avec CaCl₂ non selon l'invention

30 On éteint la chaux vive avec une solution aqueuse contenant du CaCl₂. Après
extinction, la chaux avait une teneur en humidité de 10%. La quantité de soude
ajouté est adaptée pour que la chaux présente, après séchage, une teneur en CaCl₂

de 3% en poids. La chaux hydratée présentait une surface spécifique de moins de 20m²/g. Le produit sec présentait une teneur en eau de moins de 1% en poids.

Absorbant VI : chaux hydratée avec Na₂SO₄ non selon l'invention

5

On éteint la chaux vive avec une solution aqueuse contenant du Na₂SO₄. Après extinction, la chaux avait une teneur en humidité de 10%. La quantité de soude ajouté est adaptée pour que la chaux présente, après séchage, une teneur en Na₂SO₄ de 3% en poids. La chaux hydratée présentait une surface spécifique de
10 moins de 20m²/g. Le produit sec présentait une teneur en eau de moins de 1% en poids.

Absorbant VII : chaux hydratée avec NaOH et NaCl selon l'invention

15 On prépare cet absorbant VII de manière identique à l'absorbant II, sauf que la solution de soude ajoutée à la chaux éteinte humide contenait du NaCl. La quantité de NaCl ajoutée à la solution de soude était adaptée pour obtenir une teneur en NaCl de 8% par rapport au poids sec de la composition. La surface spécifique BET de la chaux est d'environ 40m²/g. La teneur en eau était de moins
20 de 0,5% en poids.

Absorbant VIII : chaux hydratée avec NaCl et Na₂CO₃ selon l'invention

On prépare cet absorbant VIII de manière identique à l'absorbant VII, sauf que
25 l'on utilise du Na₂CO₃ au lieu de NaOH. La teneur en NaCl du produit sec est de 3%, tandis que la teneur en Na₂CO₃ du produit sec était d'environ 10%.
La surface spécifique de la chaux hydratée est d'environ 40m²/g. La teneur en eau était de moins de 0,5% en poids.

Absorbant IX : chaux hydratée avec NaCl, et NaHCO₃ selon l'invention

On prépare cet absorbant IX de manière identique à l'absorbant VII, sauf que l'on
5 utilise du NaHCO₃ au lieu de NaOH. La teneur en NaCl du produit sec est de 3%,
tandis que la teneur en NaHCO₃ du produit sec était d'environ 7%.
La surface spécifique de la chaux hydratée est d'environ 40m²/g. La teneur en eau
était de moins de 0,5% en poids.

10 Absorbant X : chaux hydratée avec Na₂CO₃ et CaCl₂.

On prépare cet absorbant VII de manière similaire pour l'absorbant VII, si ce n'est
que la quantité de Na₂CO₃ et de chlorure de calcium utilisée était adaptée pour que
l'absorbant sec contienne 5% de Na₂CO₃ et 7% de chlorure de calcium.
15 La surface spécifique de la chaux hydratée est d'environ 40m²/g. La teneur en eau
était de moins de 0,5% en poids.

Absorbant XI : chaux hydratée avec Na₂CO₃ et Na₂SO₄

20 On prépare cet absorbant XI de manière similaire pour l'absorbant X, si ce n'est
que la quantité de carbonate de sodium et de sulfate de sodium utilisée était
adaptée pour que l'absorbant sec contienne 1,61% en poids de carbonate de
sodium et 13,24% en poids de sulfate de sodium. La surface spécifique de la chaux
était d'environ 37m²/g. La teneur en eau était de moins de 0,5% en poids.

25

Absorbant XII : chaux hydratée avec Na₂CO₃ et NaCl

On prépare cet absorbant XII de manière similaire pour l'absorbant VII, si ce n'est
que la quantité de carbonate de sodium et de chlorure de sodium utilisée était
30 adaptée pour que l'absorbant sec contienne 3,45% en poids de carbonate de
sodium et 8,9% en poids de chlorure de sodium. La surface spécifique de la chaux
était d'environ 38m²/g. La teneur en eau était de moins de 0,5% en poids.

Le tableau 1 suivant donne le taux de désulfuration ou le taux d'abattement de SO₂, ainsi que le taux d'utilisation des absorbants en % en tenant compte d'un rapport stœchiométrique Ca/S de 2 pour tous les essais de l'exemple 1.

5

Tableau 1

Absorbant	Taux de désulfuration (en %)	taux d'utilisation de l'absorbant (en %)
I	36	18
II	moins de 40	moins de 20
III	moins de 40	moins de 20
IV	moins de 40	moins de 20
V	moins de 40	moins de 20
VI	moins de 40	moins de 20
VII	plus de 50	plus de 25
VIII	plus de 60	plus de 30
IX	plus de 60	plus de 30
X	plus de 60	plus de 30
XI	plus de 60	plus de 30
XII	plus de 70	plus de 35

Il ressort de ce tableau que les absorbants selon l'invention (VII à XII) permettent un taux de désulfuration et un taux d'utilisation supérieur à ceux des absorbants I à VI. L'utilisation de sels NaCl, CaCl₂ et Na₂SO₄ en combinaison avec une chaux hydratée de surface BET de plus de 25m²/g, et avantageusement en présence de Na₂CO₃ avait clairement un effet de synergie pour la désulfuration. Parmi les absorbants selon l'invention, les absorbants comprenant (a) de la chaux hydratée, (b) du NaHCO₃ et/ou du Na₂CO₃, et (c) du NaCl et/ou du Na₂SO₄ et (d) d'eau sont préférés, car permettant un taux d'utilisation de l'absorbant amélioré de plus de 50% par rapport au taux obtenu pour la chaux hydratée grande surface spécifique ou pour les absorbants II et III.

Les absorbants I, VII à XII ont été granulés avant leur séchage pour étudier les propriétés d'absorption ou de captation des grains. Les grains avaient une forme sensiblement sphérique de diamètre moyen en poids d'environ 3mm.

5

Ces absorbants en grains ont été testés de la manière suivante.

On a placé une quantité déterminée de grains d'absorbant 19 dans une colonne en verre en Pyrex (20). Ces grains étaient déposés sur une couche de laine de verre
 10 21. Ces grains forment un lit fixe 23.
 On introduit dans la colonne (au niveau de la couche de laine de verre 21) une quantité connue de SO₂ ou de HCl au moyen d'un débitmètre à pointeau 27. Le gaz à capter provient d'une bonbonne 25. La température du milieu à l'intérieur de la colonne 20 est réglée par un manteau chauffant 22 (par exemple à une
 15 température comprise entre 100°C et 110°C). Le temps de contact entre le gaz et l'absorbant est d'environ 30 minutes, tandis que la quantité de gaz introduit dans la colonne est adaptée par rapport à la stœchiométrie de la réaction de manière à avoir un rapport Ca/S = 1 ou Ca/2HCl = 1. Le gaz acide qui n'a pas réagi avec
 20 l'absorbant est absorbé par barbotage (dans la cuve 26) dans une solution de soude caustique en quantité et titre connus (24). Le bilan du test (pour déterminer la quantité de SO₂ ou de HCl capté) est réalisé par analyse de l'absorbant et par titrage de la quantité de soude résiduelle.

Le tableau 2 suivant donne les taux de désulfuration et de déchloration (en %) en
 25 utilisant des absorbants sous forme de grains.

Tableau 2

Absorbant	Surface spécifique BET m ² /g	Taux de désulfuration (en %)	taux de déchloration (en %)
I	plus de 30	moins de 60	moins de 70
VII	plus de 30	plus de 80	plus de 90

19

VIII	plus de 30	plus de 80	plus de 90
IX	plus de 30	plus de 80	plus de 90
X	plus de 30	plus de 80	plus de 90
XI	plus de 30	plus de 80	plus de 90
XII	plus de 30	plus de 80	plus de 90

Les taux de désulfuration et de déchloration obtenus avec les absorbants selon l'invention sont compris entre 80 et 97%, revenant à dire à un taux d'utilisation de la chaux de 40 à 50% avec un rapport Ca/S ou Ca/2HCl de 1.

Revendications

1. Composition pour le traitement de fumées comprenant :
 - 5 - plus de 80% en poids de chaux hydratée sous forme de particules d'hydroxyde de calcium présentant une surface spécifique BET égale ou supérieure à $25\text{m}^2/\text{g}$ et un volume poreux total BJH égal ou supérieur à $0,1\text{ cm}^3/\text{g}$;
 - au moins un additif choisi parmi le groupe constitué de NaCl, Na_2SO_4 , CaCl_2 et leurs mélanges, le rapport en poids additif/chaux hydratée étant supérieur à 1 : 100, 10 avantageusement entre 1 : 100 et 1 : 10, de préférence entre 1 : 50 et 1 : 20,
 - au moins 1% en poids, avantageusement de 1 à 10% en poids, de préférence de 1 à 5% en poids d'au moins un composé sodé choisi parmi NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 et leurs mélanges, et
 - 15 - moins de 5% en poids, avantageusement moins de 3% en poids d'eau, de préférence moins de 1% en poids.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en tant qu'additif au moins du NaCl et en outre comme composé sodé choisi parmi NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 et leurs mélanges au moins du Na_2CO_3 , essentiellement 20 du Na_2CO_3 .

3. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'au moins 98% en poids, avantageusement 99% en poids de la composition est constituée (a) de chaux hydratée, (b) de NaCl, et (c) de Na_2CO_3 et/ou de 25 NaHCO_3 et (d) d'eau.

4. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'au moins 98% en poids, avantageusement 99% en poids de la composition est constituée de chaux hydratée, de NaCl, de Na_2CO_3 et d'eau. 30

5. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le rapport en poids additif + composé sodé choisi parmi NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 et leurs mélanges / chaux hydratée est supérieur à 1 : 50,

avantageusement supérieur à 1 : 20, de préférence compris entre 1 : 20 et 4 : 20, plus spécifiquement entre 2:20 et 3:20.

6. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules d'hydroxyde de calcium ont une taille moyenne en poids inférieure à 100µm.

7. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de grains avec une taille moyenne en poids comprise entre 0,5mm et 7mm.

8. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un mélange de particules d'hydroxyde de calcium de taille moyenne en poids inférieure à 100µm et de grains de taille moyenne en poids de 0,5mm à 7mm.

9. Procédé de préparation d'une composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- préparation d'une composition humide d'hydroxyde de calcium présentant une teneur en humidité comprise entre 5 et 40% en poids, avantageusement de 5 à 20% en poids, de préférence de 5 à 15% en poids;
- séchage éventuel de ladite composition humide pour obtenir une composition séchée comprenant une teneur en eau libre de moins de 10% en poids, avantageusement de moins de 5% en poids, de préférence de moins de 3% en poids, en particulier de moins 1% en poids;
- au moins une première étape d'ajout à ladite composition humide ou séchée d'hydroxyde de calcium d'un additif choisi parmi le groupe constitué de NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ et leurs mélanges, et/ou d'un composé sodé choisi parmi le groupe constitué de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, et leurs mélanges, de manière à obtenir une composition humide ou sensiblement sèche d'hydroxyde de calcium et d'additif et/ou de composé sodé,

- si la teneur en eau libre de la composition est supérieure à 5% en poids, séchage de la composition pour réduire sa teneur en eau libre à moins de 5% en poids, avantageusement à moins de 3% en poids, de préférence à moins de 1% en poids, et

- 5 - une deuxième étape éventuelle d'ajout à ladite composition séchée d'un additif choisi parmi le groupe constitué de NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ et leurs mélanges, et éventuellement d'un composé sodé choisi parmi le groupe constitué de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, et leurs mélanges,

étant entendu que la première étape d'ajout et la deuxième étape d'ajout
10 éventuelle sont adaptées pour que la composition soit une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que l'additif est ajouté à ladite composition humide ou séchée d'hydroxyde de calcium, au moins en partie
15 sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une suspension aqueuse contenant au moins 25% en poids, avantageusement au moins 30% en poids, de préférence au moins 50% en poids d'additif et/ou sous forme de solide pulvérulent.

11. Procédé suivant la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le composé
20 sodé choisi parmi le groupe constitué de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, et leurs mélanges est ajouté à ladite composition humide ou séchée d'hydroxyde de calcium, au moins en partie sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une suspension aqueuse contenant au moins 25% en poids, avantageusement au moins
25 30% en poids, de préférence au moins 50% en poids d'additif et/ou sous forme de solide pulvérulent.

12. Procédé suivant la revendication 9 ou 10 ou 11, caractérisé en ce que la composition humide d'hydroxyde de calcium et d'additif et éventuellement de
30 composé sodé choisi parmi le groupe constitué de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, et leurs mélanges est soumise à une étape d'agglomération et/ou de granulation, avant d'être soumise à une étape de séchage.

13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce qu'on ajoute à ladite composition humide ou séchée d'hydroxyde de calcium, une composition humide ou séchée d'additif comprenant également de l'hydroxyde de calcium ou de l'oxyde de calcium.

5

14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que le séchage est opéré en mettant en contact la composition à sécher avec de l'air chaud, présentant avantageusement une température comprise entre 100°C et 250°C.

10

15. Procédé de traitement de fumées contenant au moins des constituants acides au moyen d'une composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel on met en contact les fumées à traiter avec la composition selon l'une des revendications 1 à 8, en particulier sous forme de grains.

Fig 4

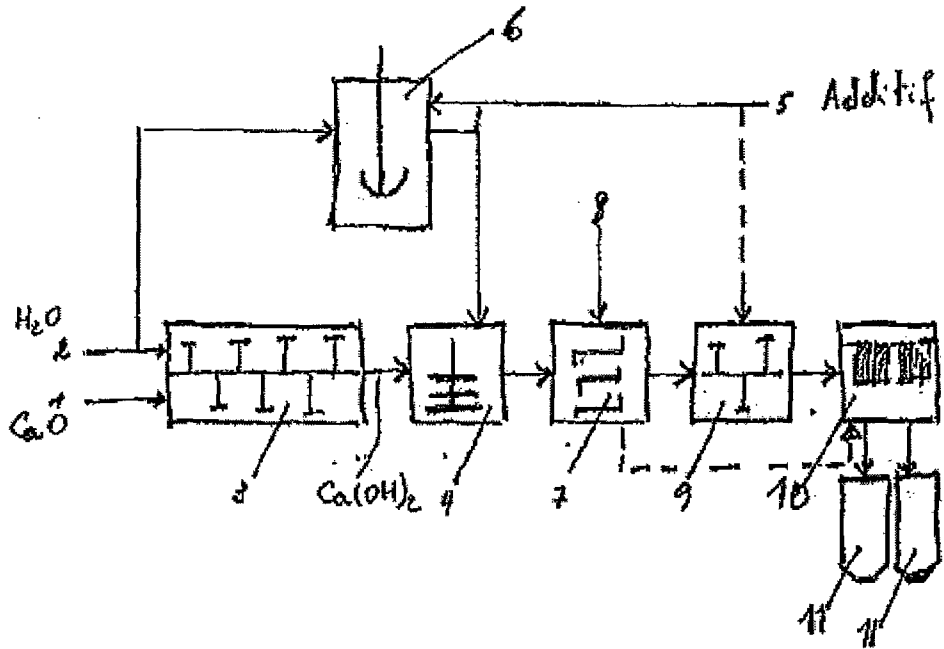


Fig 2

