

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-503707
(P2008-503707A)

(43) 公表日 平成20年2月7日(2008.2.7)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
F 2 3 C	10/04	(2006.01)	F 2 3 C	10/04	Z A B	3 K 0 6 4
F 2 3 J	15/00	(2006.01)	F 2 3 J	15/00	B	3 K 0 7 0
B 0 1 D	53/50	(2006.01)	B 0 1 D	53/34	1 2 4 Z	4 D 0 0 2
B 0 1 D	53/81	(2006.01)				

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-517316 (P2007-517316)
 (86) (22) 出願日 平成17年6月21日 (2005.6.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年1月12日 (2007.1.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/FI2005/000292
 (87) 国際公開番号 W02006/000623
 (87) 国際公開日 平成18年1月5日 (2006.1.5)
 (31) 優先権主張番号 10/873,166
 (32) 優先日 平成16年6月23日 (2004.6.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

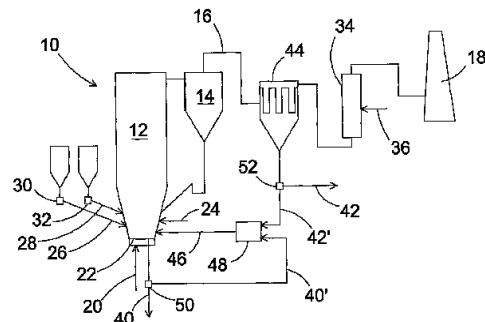
(71) 出願人 506425251
 フォスター ホイラー エナージア オ
 サケ ユキチュア
 フィンランド国 エフアイ - 0213
 O エスポー、メトセーンネイドンクヤ
 8
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100107146
 弁理士 高松 武生
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 循環流動層ボイラーからの二酸化硫黄放出物を減少させる方法

(57) 【要約】

循環流動層ボイラー(10)からの二酸化硫黄放出物を減少させる方法であって：硫黄含有炭素質燃料を加熱炉(12)に供給し(26)；炭酸カルシウムを、Ca/Sモル比が少なくとも0.6で1.2より下になるような比率で、又は少なくとも約0.355の漸増性硫黄減少割合を提供するのに充分低い速度で、該加熱炉に供給し(28)；該硫黄が酸化されるように、該燃料を燃焼させ；該炭酸カルシウムを酸化カルシウムにか焼し、該酸化カルシウムを利用して該二酸化硫黄を硫酸塩化し；該加熱炉から煙道ガス及び該煙道ガス中に飛沫同伴された粒子を排出し；該煙道ガスから該粒子を分離し(14)、該分離粒子を該加熱炉に戻し；そして該加熱炉の下流側で該煙道ガスの硫黄含量を更に減少させる諸工程を含む前記方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

循環流動層ボイラーからの二酸化硫黄放出物を減少させる方法において、

- (a) 硫黄含有炭素質燃料を含む第一流を該ボイラーの加熱炉に供給し、
 - (b) 炭酸カルシウムを含む第二流を、第二流中のカルシウム対第一流中の硫黄のモル比(Ca/Sモル比)が約1.2と約0.6の間になるような第一流に対する比率で、該加熱炉に供給し、
 - (c) 該硫黄が酸化されて二酸化硫黄を形成し灰が該加熱炉中に生成するように、該燃料を燃焼させ、
 - (d) 該炭酸カルシウムをか焼して該加熱炉中に酸化カルシウムを形成し、該酸化カルシウムを利用して該二酸化硫黄を硫酸塩化し硫酸カルシウムを形成し、
 - (e) 該加熱炉から煙道ガス及び該煙道ガス中に飛沫同伴された粒子を排出し、
 - (f) 熱ループ分離器を用いて該煙道ガスから該粒子を分離し、該分離粒子を該加熱炉に戻し、
 - (g) 該ボイラーから該灰を排出し、そして
 - (h) 該加熱炉の下流側硫黄減少段階で該煙道ガスの硫黄含量を更に減少させる
- 諸工程から成ることを特徴とする前記方法。

10

【請求項 2】

Ca/Sモル比が約1.0以下である、請求項1の方法。

【請求項 3】

Ca/Sモル比が約0.8以上である、請求項1の方法。

20

【請求項 4】

Ca/Sモル比が約0.9以上である、請求項1の方法。

【請求項 5】

硫黄の更なる減少が乾式、半乾式、及び湿式硫黄減少法の一つにより行われる、請求項1の方法。

【請求項 6】

該加熱炉における炭酸カルシウム利用効率を高める工程を更に含む、請求項1の方法。

【請求項 7】

約60%より多い炭酸カルシウムが二酸化硫黄を硫酸塩化して硫酸カルシウムを形成するために利用されるように、炭酸カルシウム利用効率を高める工程が行われる、請求項6の方法。

30

【請求項 8】

炭酸カルシウム利用効率を高める工程が該灰を該加熱炉に再循環させることを含む、請求項6の方法。

【請求項 9】

炭酸カルシウム利用効率を高める工程が該加熱炉に供給された炭酸カルシウムの平均直径を約200µm未満に限定することを含む、請求項6の方法。

【請求項 10】

炭酸カルシウム利用効率を高める工程が、該熱ループ分離器を200µmの直径を有する粒子に対して少なくとも約99.9%の分離効率を有するように構成することを含む、請求項6の方法。

40

【請求項 11】

該加熱炉における硫酸塩化効率を高める工程を更に含む、請求項1の方法。

【請求項 12】

該加熱炉において約60%より多い二酸化硫黄が硫酸カルシウムに変換されるように硫酸塩化効率を高める工程が行われる、請求項11の方法。

【請求項 13】

硫酸塩化効率を高める工程が該灰を該加熱炉に再循環させることを含む、請求項11の方法。

50

【請求項 14】

硫酸塩化効率を高める工程が該加熱炉に供給された炭酸カルシウムの平均直径を約 200 μm 未満に限定することを含む、請求項 11 の方法。

【請求項 15】

硫酸塩化効率を高める工程が、該熱ループ分離器を 200 μm の直径を有する粒子に対して少なくとも約 99.9% の分離効率を有するように構成することを含む、請求項 11 の方法。

【請求項 16】

循環流動層ボイラーからの二酸化硫黄放出物を減少させる方法において、

- (a) 硫黄含有炭素質燃料を含む第一流を該ボイラーの加熱炉に供給し、
 - (b) 炭酸カルシウムを含む第二流を、第二流中のカルシウム対第一流中の硫黄のモル比 (Ca/S モル比) が少なくとも約 0.6 になるような第一流に対する比率で、そして少なくとも約 0.355 の漸増性硫黄減少割合を提供するのに充分低い速度で、該加熱炉に供給し、
 - (c) 該硫黄が酸化されて二酸化硫黄を形成し灰が該加熱炉中に生成するように、該燃料を燃焼させ、
 - (d) 該炭酸カルシウムをか焼して該加熱炉中に酸化カルシウムを形成し、該酸化カルシウムを利用して該二酸化硫黄を硫酸塩化し硫酸カルシウムを形成し、
 - (e) 該加熱炉から煙道ガス及び該煙道ガス中に飛沫同伴された粒子を排出し、
 - (f) 熱ループ分離器を用いて該煙道ガスから該粒子を分離し、該分離粒子を該加熱炉に戻し、
 - (g) 該ボイラーから該灰を排出し、そして
 - (h) 該加熱炉の下流側硫黄減少段階で該煙道ガスの硫黄含量を更に減少させる
- 諸工程から成ることを特徴とする前記方法。

【請求項 17】

硫黄の更なる減少が乾式、半乾式、及び湿式硫黄減少法の一つにより行われる、請求項 16 の方法。

【請求項 18】

該加熱炉における炭酸カルシウム利用効率を高める工程を更に含む、請求項 16 の方法。

【請求項 19】

約 60% より多い炭酸カルシウムが二酸化硫黄を硫酸塩化して硫酸カルシウムを形成するために利用されるように、炭酸カルシウム利用効率を高める工程が行われる、請求項 18 の方法。

【請求項 20】

炭酸カルシウム利用効率を高める工程が該灰を該加熱炉に再循環させることを含む、請求項 18 の方法。

【請求項 21】

炭酸カルシウム利用効率を高める工程が該加熱炉に供給された炭酸カルシウムの平均直径を約 200 μm 未満に限定することを含む、請求項 18 の方法。

【請求項 22】

炭酸カルシウム利用効率を高める工程が、該熱ループ分離器を 200 μm の直径を有する粒子に対して少なくとも約 99.9% の分離効率を有するように構成することを含む、請求項 18 の方法。

【請求項 23】

該加熱炉における硫酸塩化効率を高める工程を更に含む、請求項 16 の方法。

【請求項 24】

該加熱炉において約 60% より多い二酸化硫黄が硫酸カルシウムに変換されるように硫酸塩化効率を高める工程が行われる、請求項 23 の方法。

【請求項 25】

10

20

30

40

50

硫酸塩化効率を高める工程が該灰を該加熱炉に再循環させることを含む、請求項 2 3 の方法。

【請求項 2 6】

硫酸塩化効率を高める工程が該加熱炉に供給された炭酸カルシウムの平均直径を約 2 0 0 μm 未満に限定することを含む、請求項 2 3 の方法。

【請求項 2 7】

硫酸塩化効率を高める工程が、該熱ループ分離器を 2 0 0 μm の直径を有する粒子に対して少なくとも約 9 9 . 9 % の分離効率を有するように構成することを含む、請求項 2 3 の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、煙道ガス路に硫黄減少段階を組み入れることにより循環流動層 (C F B) ボイラーからの二酸化硫黄放出物を減少させる方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

石炭のような炭素質燃料は、砂のような少なくとも 1 種の一般的に不活性な物質及び石灰石のような二酸化硫黄減少用添加剤を含む層において、C F B ボイラーの加熱炉中で燃焼させられる。流動化用気体、通常空気は、反応器の底格子を通して導入され層物質を流動化させ燃料を酸化する。一方、燃料中の硫黄は酸化して主に二酸化硫黄 (SO_2) を形成するが、それは大量に環境に放出されると有害であろう。加熱炉で効果がある高温、通常 7 5 0 ° ~ 9 0 0 ° では、石灰石の炭酸カルシウム (CaCO_3) はか焼されて酸化カルシウム (CaO) を形成し、それが SO_2 を硫酸カルシウム (CaSO_4) に変換し、それは燃焼で生成した灰と一緒に加熱炉から除去することが出来る。

20

【0 0 0 3】

加熱炉において 9 8 % 以上の減少効率を達成するために、二酸化硫黄減少用添加剤、通常石灰石 (炭酸カルシウム) を直接加熱炉中に供給することだけにより比較的良好な硫黄減少効率が C F B ボイラーにおいて得られるけれども、該減少用添加剤は燃料中の硫黄に対して多量で加熱炉中に供給しなければならない。例えば、石灰石はしばしば少なくとも 1 . 5 ~ 3 の Ca / S モル比を提供する比率で添加されるけれども、9 8 % より上の非常に高い減少効率を達成するためには、4 ~ 5 程の高さの Ca / S 比が必要である。このような高い Ca / S 比を用いると、加熱炉から排出されたボトムアッシュ及びフライアッシュは多量の、典型的に 2 0 % より多い過剰の CaO を常に含有し、それによりこれらアッシュの利用又は廃棄が困難となる。

30

【0 0 0 4】

C F B 加熱炉における従来の硫黄減少方法に伴うもう一つの問題は、炭酸カルシウムのか焼が 1 7 8 . 4 kJ / kmol の反応エネルギーを用いた吸熱反応であるということである。従って、過剰量の石灰石をか焼して酸化カルシウムを形成すると該ボイラーの熱効率が減少する。例えば、2 % の硫黄を含有する石炭を燃焼させる場合、9 8 % の硫黄減少を達成するためには、5 の Ca / S 比を提供する割合で石灰石を導入し、か焼に必要なエネルギーにより該ボイラーの熱効率は約 2 パーセントポイントだけ減少する。

40

【0 0 0 5】

米国特許第 4 , 3 0 9 , 3 9 3 号は流動層ボイラー用の硫黄減少方法を開示しているが、該方法では該加熱炉において 3 0 ~ 6 0 % の硫黄減少を提供するように 1 ~ 1 . 5 の範囲の Ca / S 比で石灰石が該加熱炉に添加されている。かなりの量の CaO を含有する加熱炉で生成した灰は、収集されて反応器の下流側煙道ガス流路に配置されたもう一つの硫黄減少段階に利用するために処理される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

本発明の目的は、循環流動層ボイラーからの二酸化硫黄放出物を減少させる効率的な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の好ましい態様によれば、循環流動層ボイラーからの二酸化硫黄放出物を減少させる方法は、(a)硫黄含有炭素質燃料を含む第一流を該ボイラーの加熱炉に供給し、(b)炭酸カルシウムを含む第二流を、第二流中のカルシウム対第一流中の硫黄のモル比(Ca/Sモル比)が約1.2と約0.6の間になるような第一流に対する比率で、該加熱炉に供給し、(c)該硫黄が酸化されて二酸化硫黄を形成し灰が該加熱炉中に生成するように、該燃料を燃焼させ、(d)該炭酸カルシウムをか焼して該加熱炉中に酸化カルシウムを形成し、該酸化カルシウムを利用して該二酸化硫黄を硫酸塩化し硫酸カルシウムを形成し、(e)該加熱炉から煙道ガス及び該煙道ガス中に飛沫同伴された粒子を排出し、(f)熱ループ分離機を用いて該煙道ガスから該粒子を分離し、該分離粒子を該加熱炉に戻し、(g)該ボイラーから該灰を排出し、そして(h)該加熱炉の下流側硫黄減少段階で該煙道ガスの硫黄含量を更に減少させる諸工程を含む。

10

【0008】

従来のCFBボイラーは一般に、硫黄放出物を減少させる目的のため、加熱炉における硫黄減少だけに依存している。しかしながらつい最近、所望の硫黄減少水準が98%程の高さになったので、石灰石だけを加熱炉に供給することによる硫黄減少は5以上の高さのCa/S比に相当する非常に高い石灰石供給比率の使用を必要とする。これは次に、硫黄減少用添加剤の費用を増加させ、該ボイラーの熱効率を減少させ、そして高い量のCaOに富む灰の生成をもたらす。これらの不利点を最小にするために、該加熱炉の下流、即ち、煙道ガス路に更なる硫黄減少段階を組み入れることにより所望の硫黄減少を満たすことが出来る。

20

【0009】

かくして本発明は、このような更なる硫黄減少段階を煙道ガス路に含む、CFBボイラーにおける有利な硫黄減少方法に関する。本発明は特に、硫黄減少用添加剤を有利な供給割合でかかるボイラーの加熱炉中に導入することを含む新しい方法に関する。本発明は、従来使用されたものより低い硫黄減少用添加剤供給割合を使用するとCFBボイラーの操作において新しいかなりの利点が得られるという観察に基づいている。

30

【0010】

硫黄含有燃料をCFBボイラーの加熱炉中に固定速度で供給する場合、加熱炉中で二酸化硫黄を硫酸塩化して硫酸カルシウムを形成する速度は、Ca/S比の増加と共に、即ち、加熱炉中への炭酸カルシウムの供給割合の増加と共に増加する。低いCa/Sモル比では硫酸塩化の割合は炭酸カルシウム供給割合に大体直線的に依存するが、比較的高いCa/S比では、遅くとも硫黄変換が100%に達する時、硫酸塩化の割合は平らになる。それに対応して、炭酸カルシウムの利用率は高い供給割合におけるよりも低い供給割合における方が高いのである。

【0011】

加熱炉に供給されたすべての炭酸カルシウムがか焼されて加熱炉に酸化カルシウムを形成すると仮定すると、か焼におけるエネルギーの消費量は炭酸カルシウムの供給割合に直線的に比例する。しかしながら、硫酸カルシウムを形成する二酸化硫黄の硫酸塩化は発熱反応で502.4kJ/kmolの熱を放出し、それはか焼に必要な熱、178.4kJ/kmolよりも多い。従って、比較的低いCa/S比では炭酸カルシウム供給割合を増加させると加熱炉に放出される正味熱量は増加するが、比較的高いCa/S比では炭酸カルシウム供給割合を増加させると加熱炉に放出される正味熱量は減少する。

40

【0012】

好ましい炭酸カルシウム供給割合は、熱効率の観点から、硫酸塩化速度のCa/S比に対する依存性に依存する。この依存性が今度は、燃料のタイプ、特に燃料の硫黄含量に依

50

存し、又加熱炉のデザイン及び操作にも依存する。典型的な環境では加熱炉の熱効率の観点から約 1.0 の Ca / S モル比が好ましいことが判明した。より具体的には、漸増性硫黄減少が少なくとも約 35.5% である限り、即ち、添加された炭酸カルシウムの少なくとも約 0.355 (178.4 kJ / kmol 対 502.4 kJ / kmol の比) の割合部分が硫酸カルシウムに変換される場合、炭酸カルシウム供給割合を増加させると熱効率が增加する。

【0013】

もしも炭酸カルシウム供給割合が上記で明確にされた最適値よりも高いならば、加熱炉における硫黄変換は依然として増進されるが、熱効率は減少し灰中の酸化カルシウムの量は増加する。それに相応して、炭酸カルシウム供給割合が上記で明確にされた最適値よりも低い場合、加熱炉における硫黄変換及び加熱炉における熱効率はわずかに減少するが、灰中の酸化カルシウム含量は減少する。本発明によれば、炭酸カルシウムは好ましくは、加熱炉における最適熱効率を提供する供給割合と大体同じ高さの、又はそれよりわずかに低い割合で加熱炉に供給される。

10

【0014】

好ましい Ca / S 比は通常約 1.0 である。しかしながら、ボイラーの熱効率は典型的に Ca / S 比のかなり浅い関数であり、最適値は場合によって 1.0 とは異なる可能性がある。例えば、低硫黄燃料を燃焼させる場合、又は、例えば、硫黄減少用添加剤の比較的大きな粒径のため或いは熱ループにおける非効率的粒子分離機のため、硫酸塩化が非常に効率的でない場合、最適 Ca / S 比は 1.0 よりもわずかに大きい、例えば、約 1.1 又は 1.2 である可能性がある。

20

【0015】

場合によって、硫黄減少用添加剤として用いられる石灰石は不純物、特にドロマイトを含有している可能性があり、それらは加熱炉中でエネルギーを消費するが硫酸塩化処理には関与しない。それから、該添加剤の有効な焼熱は 178.4 kJ / kmol より高く、漸増性硫酸塩化割合の臨界値は上述の 35.5% より高い。かくして、最適な添加剤供給割合は、熱効率の観点から、純粋な炭酸カルシウムに対してよりも低く、通常 1.0 よりもわずかに低い、例えば、約 0.9 又は 0.8 の Ca / S 比を以って得られる。

【0016】

本発明の好ましい態様によれば、硫黄減少方法は加熱炉における炭酸カルシウムの平均利用効率を向上させる工程を含む。好ましくは、炭酸カルシウムの利用効率を向上させる工程は、炭酸カルシウム流供給割合がボイラーの熱効率の観点からその最適値と大体同じか又はそれよりわずかに低い場合、該効率が約 60% より高くなるように行われる。炭酸カルシウムの利用効率は、実際には灰中の異なるカルシウム化合物の含量から測定することが出来る。

30

【0017】

本発明の他の好ましい態様によれば、硫黄減少方法は加熱炉における硫酸塩化効率を向上させる工程を含む。好ましくは、硫酸塩化効率を向上させる工程は、炭酸カルシウム流供給割合がボイラーの熱効率の観点からその最適値と大体同じか又はそれよりわずかに低い場合、加熱炉における二酸化硫黄減少度が約 60% より高くなるように行われる。加熱炉における二酸化硫黄減少度は、実際には加熱炉と加熱炉の下流側二酸化硫黄減少段階との間で煙道ガスを分析することにより測定することが出来る。

40

【0018】

炭酸カルシウムの利用効率又は硫酸塩化度を向上させる工程は、有利にはボイラーから排出されたボトム及び(又は)フライアッシュを加熱炉中に再循環させることを含むことが出来る。灰の再循環は加熱炉に供給された炭酸カルシウムの利用度を向上させ、従って最初の供給流の Ca / S 比に対する二酸化硫黄減少度の依存性を修正する。一般的に、灰の再循環は最適 Ca / S 比をより低い値に移動させ、本発明の有利な効果を向上させる。

【0019】

硫酸塩化効率又は硫酸塩化度を向上させる工程は有利には、硫黄減少用添加剤の平均粒

50

径を約200 μ m未満となるように選択又は準備することを含むことが出来る。或いは又は更に、硫酸塩化効率又は硫酸塩化度を向上させる工程は有利には、200 μ mの平均直径を有する粒子に対して少なくとも約99.9%の分離効率を有する熱ループ状の粒子分離機を使用することを含むことが出来る。硫酸塩化効率又は硫酸塩化度を向上させる工程は又、加熱炉における粒子の混合を向上させるか、又は炭酸カルシウムの急速なか焼を提供するようにボイラー中の温度又は他の条件を調整するような、他の公知の方法を含むことも出来る。

【0020】

加熱炉において行われたい所望の硫黄減少の部分は、好ましくは加熱炉の下流で乾式、半乾式、又は湿式硫黄減少方法の一つにより行われる。種々の適切な乾式、半乾式、及び湿式硫黄減少方法は、当業者に周知であるのでここでは説明しない。

10

【0021】

本発明の他の好ましい態様によれば、循環流動層ボイラーからの二酸化硫黄放出物を減少させる方法は、(a)硫黄含有炭素質燃料を含む第一流を該ボイラーの加熱炉に供給し、(b)炭酸カルシウムを含む第二流を、第二流中のカルシウム対第一流中の硫黄のモル比(Ca/Sモル比)が少なくとも約0.6になるような第一流に対する比率で、そして少なくとも約0.355の漸増性硫黄減少割合を提供するのに充分低い速度で、該加熱炉に供給し、(c)該硫黄が酸化されて二酸化硫黄を形成し灰が該加熱炉中に生成するように、該燃料を燃焼させ、(d)該炭酸カルシウムをか焼して該加熱炉中に酸化カルシウムを形成し、該酸化カルシウムを利用して該二酸化硫黄を硫酸塩化し硫酸カルシウムを形成し、(e)該加熱炉から煙道ガス及び該煙道ガス中に飛沫同伴された粒子を排出し、(f)熱ループ分離機を用いて該煙道ガスから該粒子を分離し、該分離粒子を該加熱炉に戻し、(g)該ボイラーから該灰を排出し、そして(h)該加熱炉の下流側硫黄減少段階で該煙道ガスの硫黄含量を更に減少させる諸工程を含む。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

図1は、本発明に従ったCFBボイラー10の好ましい態様を概略的に図解したものである。該ボイラーは、加熱炉12、遠心式分離機14、及び加熱炉から排出された煙道ガスを煙突18に通して周囲に導くための煙道ガス流路16を含む。加熱炉12は、主要な空気を底面格子22に通して加熱炉に供給するための手段20、及び補助的な空気を加熱炉のより高い段階で導入するための手段24を含む。主要な空気を加熱炉に供給するための手段20は、例えば、ポンプ、流量調整器付きの管路系統、及び風箱を含むことが出来る。補助的な空気を導入するための手段24は、例えば、分岐管路系統及び流量調整器を含むことが出来る。補助的な空気は複数の段階で導入することが出来るが、明瞭さのために図1には単一の段階が示されている。図1には図解されてないけれども、煙道ガス流路16は所望により熱回収領域を含むことが出来る。

30

【0023】

加熱炉12は又、燃料を加熱炉に供給するための手段26、及び石灰石のような硫黄減少用添加剤を加熱炉に導入するための手段28を含む。燃料及び硫黄減少用添加剤を導入するための手段26及び28は、例えば、供給ホッパー又は供給箱、ベルト又は供給スクリーンのような供給コンベヤーを有する供給路、供給装置卸樋、又は空気供給システムを含むことが出来る。燃料及び硫黄減少用添加剤を導入するための手段26及び28は、燃料及び該添加剤の供給割合を夫々制御するための手段30及び32を更に含むことが出来る。燃料及び該添加剤の供給割合を制御するための手段30及び32は、例えば、供給割合制御器又は供給ガス制御器を含むことが出来る。

40

【0024】

もう一つの硫黄減少段階34は、煙道ガス流路16において加熱炉12の下流に配置されている。この段階は乾式、半乾式、及び(又は)湿式硫黄減少装置を含むことが出来るが、異なるタイプのそれら自体は周知であるのでここでは説明しない。硫黄減少段階34は、第二の硫黄減少用添加剤、例えば、水酸化カルシウムを乾燥又は半乾燥粒子の形で又

50

は水性スラリーとして添加するための手段 36 を含むのが有利である。第二の硫黄減少用添加剤を添加するための手段 36 は、例えば、ノズル又は噴霧器システムを含むことが出来る。

【0025】

硫酸カルシウム及び過剰の酸化カルシウムのみならず非燃焼性燃料物質も又、ボトムアッシュ排出流路 40 を通って加熱炉 12 から、そして除塵器 44 のフライアッシュ排出流路 42 を通って煙道ガスから除去される。除塵器 44 は有利には静電式除塵器又はバグフィルターであることが出来る。図 1 には硫黄減少段階 34 は除塵器 44 の下流に配置されているのが示されているけれども、場合によっては有利には除塵器の上流に配置することも出来る。該ボイラーは又、図 1 に特に示されていない、例えば、 NO_x のような他の煙道ガス清浄装置を含むことも出来る。

10

【0026】

灰の酸化カルシウム含量を最小にするために、再循環管路 46 を経由して加熱炉 12 に再循環させるように、ボトムアッシュの一部を管路 40' に通して転送し、そして(又は)フライアッシュの一部を管路 42' に通して転送することが出来る。灰の再循環は、炭酸カルシウムの利用度及び二酸化硫黄放出物の減少度を向上させる。再循環管路 46 は有利には灰処理段階 48 を含むことが出来るが、そこにおいて灰粒子は、例えば、湿潤されそして(又は)破碎されて該粒子中に活性 CaO 表面を露出させることが出来る。ボトムアッシュ又はフライアッシュを再循環させる割合は、灰中の CaO 量又は加熱炉から排出される煙道ガス中の SO_2 量に基づいて、好ましくは夫々手段 50 及び 52 により制御される。灰再循環の割合を制御する手段 50 及び 52 は、例えば、弁又は流動層分割器を含むことが出来る。

20

【0027】

好ましくは、上述の方法に従って炭酸カルシウムの利用度は約 60% 以上に向上する。好ましくは、加熱炉における硫酸塩化効率、即ち、硫黄減少度は約 60% 以上に向上する。

【0028】

従来の石灰石供給割合及び CFB 加熱炉温度(即ち、750~900)を使用する場合、加熱炉に供給された炭酸カルシウムはすべて酸化カルシウムにか焼される。従って、か焼に必要なエネルギーは、図 2 において直線 1 により示されているように、石灰石供給割合、又は Ca/S 比に直線的に比例する。それに相応して、二酸化硫黄の硫酸塩化及び硫酸塩化エネルギーの放出は Ca/S 比が増加するに従って増加するが、勾配は減少する。 Ca/S 比に対する硫酸塩化エネルギー依存性の二つのわずかに異なる変化は、図 2 において線 2 及び 2' により示されている。線 2' は、線 2 により表されるものよりいくらか効率的な硫酸塩化過程を表す。

30

【0029】

図 2 における線 3 及び 3' により表される正味のエネルギー放出関数は、夫々、線 1 と 2 の和、及び線 1 と 2' の和である。線 3 は Ca/S 比が約 1.0 である時にその最大に到達し、線 3' は Ca/S 比が約 0.9 である時にその最大に到達する。両方の最大点共、硫酸塩化エネルギー曲線 2 及び 2' が夫々同じ勾配 4 及び 4' を有する Ca/S 比で生じている。この勾配 4 及び 4' は直線 1 の勾配と反対であるので、和の曲線 3 及び 3' はそれらの最大点で水平である。

40

【0030】

煙道ガス路に更なる硫黄減少段階を含む CFB ボイラーの加熱炉においては、好ましくは約 1.0 又はわずかに 1.0 より低い Ca/S 比が使用される。加熱炉硫黄減少と Ca/S 比との間の関係が正確に知られている場合、約 0.355 以上の加熱炉における漸増性硫黄減少割合を提供する石灰石供給割合が好ましい。この 0.355 の値は、か焼反応熱と硫酸塩化反応熱、夫々 178.4 kJ/kmol と 502.4 kJ/kmol の比に相当する。より高い石灰石供給割合、即ち、添加石灰石の 0.355 未満が硫酸塩化に至る該供給割合は、熱効率の減少を招き、従って本発明と関連して使用するのに最適ではな

50

い。

【0031】

加熱炉の下流側煙道ガス路に硫黄減少段階を組み入れる固定費は比較的が高い。該方法の設備能力は該システムのポンプ数及び噴霧水準器数に依存するが、一般的に該固定費は該方法における所望の硫黄減少量に強くは依存しない。従って、該固定費に基づいて、下流側硫黄減少を最小にすることは特に有益ではない。下流側処理の変動費は、典型的には硫黄減少割合に直線的に比例する。通常、下流側硫黄減少処理は、加熱炉に基づく処理よりも高価な添加剤を必要とする。しかしながら、下流側処理における添加剤の利用度は通常非常に高く、廃棄費用は少なくとも処理によって比較的低い。

【0032】

加熱炉に基づく硫黄減少に関して、該固定費は比較的小さい。該変動費は、熱効率に対する上述の影響及び灰中におけるCaOの有害な増加のため、硫黄減少の所望の水準に非直線的に依存する。

【0033】

加熱炉における硫黄減少を下流側硫黄減少段階と組み合わせることにより、加熱炉では限られた量だけの硫黄減少が生ずる、特に有利な硫黄減少方法が得られることが見出された。本発明の好ましい態様によれば、加熱炉における硫黄減少は、加熱炉において約1.2以下のCa/Sモル比を提供することにより制限される。Ca/S比は、好ましくは約1.2と約0.6の間であり、より好ましくは約1.2と約0.8の間であり、最も好ましくは約1.2と約0.9の間である。

【0034】

場合によって、加熱炉における硫黄減少は、加熱炉において約1.0以下のCa/Sモル比を提供することにより有利に制限される。それらの場合、Ca/S比は、好ましくは約1.0と約0.6の間であり、より好ましくは約1.0と約0.8の間であり、最も好ましくは約1.0と約0.9の間である。

【0035】

最も好ましいCa/S比は、加熱炉硫黄減少のCa/S比に対する依存性によって変化する。もしも加熱炉における減少が特に効率的ならば、熱効率の観点から最も好ましいCa/S比は1.0よりわずかに低いだろう。もしも加熱炉における減少が比較的効率的でないならば、その時は最も好ましいCa/S比は1.0よりわずかに大きい、例えば、約1.2であろう。本発明は有利には、加熱炉硫黄減少を向上させる従来の手段、例えば、粒径制御及び(又は)灰再循環と組み合わせ、それにより加熱炉における最適Ca/S比を下げる事が出来る。

【0036】

本発明の好ましい態様によれば、Ca/S比は約1.0又はわずかに1.0より低く、加熱炉から排出されたボトムアッシュ及び(又は)フライアッシュは、加熱炉における硫黄減少に利用することにより灰中CaOの量を減少させるために加熱炉に層物質として再循環させる。好ましくは、それらの灰は、最初に供給された炭酸カルシウムの約60%より多い利用度を提供するように加熱炉に再循環させ、それにより加熱炉から除去された灰の廃棄又は利用が比較的容易となる。更により好ましくは、それらの灰は、加熱炉において約60%より多い二酸化硫黄減少度を提供するように加熱炉に再循環させる。ボトムアッシュ及び(又は)フライアッシュを再循環させるためのループは有利には、例えば、灰粒子を破碎して活性なCaO表面を露出させることにより、それらの灰を処理する段階を含む事が出来る。

【0037】

褐炭を燃焼させる400MWe CFBボイラーに対する計算に基づいた例では、加熱炉だけにおける硫黄減少を加熱炉及び煙道ガス硫黄減少段階への硫黄減少分割で置き換えることにより、全動力装置の40.75%~41.60%の正味熱効率増加が得られた。両方の場合共、同じ全硫黄減少が得られた。0.85パーセントポイントの正味効率増加はかなりの経済的価値がある。

10

20

30

40

50

【0038】

分割硫黄減少式の上記例において加熱炉中のCa/Sモル比は1.0に近かったが、加熱炉だけにおける硫黄減少に基づく場合において該比は約4であった。分割減少式においてカルシウムは下流減少段階にも供給されたが、該全カルシウム消費は加熱炉ベース減少式におけるその約44%に過ぎなかった。かくして、灰及び廃棄物の廃棄問題は、本発明に従う分割硫黄減少方法を用いて最小とされるのである。

【0039】

本発明は現在最も好ましい態様であると考えられるものに関連した例により本明細書に説明してきたが、本発明は開示された態様に限定されないで別紙特許請求の範囲に明確にされた本発明の範囲に含まれるその特色及びいくつかの他の応用の種々の組み合わせ又は変更を網羅することが意図されていると理解されるべきである。

10

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明に従ったCFBボイラーの概略図である。

【図2】CFBボイラーにおけるCa/S比の関数としての異なる反応熱の概略図である。

【図1】

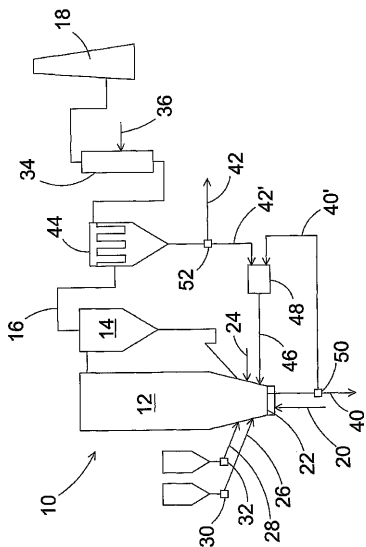


Fig. 1

【図2】

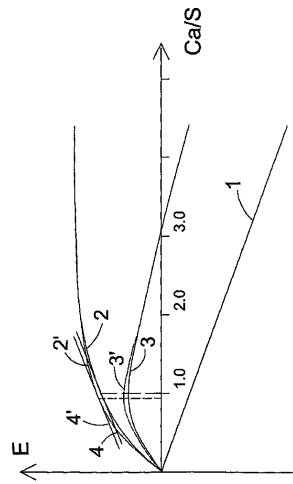


Fig. 2

【手続補正書】

【提出日】平成18年4月21日(2006.4.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

循環流動層ボイラーからの二酸化硫黄放出物を減少させる方法において、

- (a) 硫黄含有炭素質燃料を含む第一流を該ボイラーの加熱炉に供給し、
 - (b) 炭酸カルシウムを含む第二流を、第二流中のカルシウム対第一流中の硫黄のモル比(Ca/Sモル比)が少なくとも約0.6になるような第一流に対する比率で、そして少なくとも約0.355の漸増性硫黄減少割合を提供するのに充分低い速度で、該加熱炉に供給し、
 - (c) 該硫黄が酸化されて二酸化硫黄を形成し灰が該加熱炉中に生成するように、該燃料を燃焼させ、
 - (d) 該炭酸カルシウムをか焼して該加熱炉中に酸化カルシウムを形成し、該酸化カルシウムを利用して該二酸化硫黄を硫酸塩化し硫酸カルシウムを形成し、
 - (e) 該加熱炉から煙道ガス及び該煙道ガス中に飛沫同伴された粒子を排出し、
 - (f) 熱ループ分離器を用いて該煙道ガスから該粒子を分離し、該分離粒子を該加熱炉に戻し、
 - (g) 該ボイラーから該灰を排出し、そして
 - (h) 該加熱炉の下流側硫黄減少段階で該煙道ガスの硫黄含量を更に減少させる
- 諸工程から成ることを特徴とする前記方法。

【請求項2】

硫黄の更なる減少が乾式、半乾式、及び湿式硫黄減少法の一つにより行われる、請求項1の方法。

【請求項3】

該加熱炉における炭酸カルシウム利用効率を高める工程を更に含む、請求項1の方法。

【請求項4】

約60%より多い炭酸カルシウムが二酸化硫黄を硫酸塩化して硫酸カルシウムを形成するために利用されるように、炭酸カルシウム利用効率を高める工程が行われる、請求項3の方法。

【請求項5】

炭酸カルシウム利用効率を高める工程が該灰を該加熱炉に再循環させることを含む、請求項3の方法。

【請求項6】

炭酸カルシウム利用効率を高める工程が該加熱炉に供給された炭酸カルシウムの平均直径を約200 μ m未満に限定することを含む、請求項3の方法。

【請求項7】

炭酸カルシウム利用効率を高める工程が、該熱ループ分離器を200 μ mの直径を有する粒子に対して少なくとも約99.9%の分離効率を有するように構成することを含む、請求項3の方法。

【請求項8】

該加熱炉における硫酸塩化効率を高める工程を更に含む、請求項1の方法。

【請求項9】

該加熱炉において約60%より多い二酸化硫黄が硫酸カルシウムに変換されるように硫酸塩化効率を高める工程が行われる、請求項8の方法。

【請求項10】

硫酸塩化効率を高める工程が該灰を該加熱炉に再循環させることを含む、請求項 8 の方法。

【請求項 1 1】

硫酸塩化効率を高める工程が該加熱炉に供給された炭酸カルシウムの平均直径を約 200 μm 未満に限定することを含む、請求項 8 の方法。

【請求項 1 2】

硫酸塩化効率を高める工程が、該熱ループ分離器を 200 μm の直径を有する粒子に対して少なくとも約 99.9% の分離効率を有するように構成することを含む、請求項 8 の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FI2005/000292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 F23C10/10 F23J15/00 F23C10/00 B01D53/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 F23J F23C B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 2004/103830 A1 (MORIN JEAN X ET AL) 3 June 2004 (2004-06-03) paragraphs '0050! - '0054!, '0070!; figure 1	1,5-8, 11-13 16
Y A	FR 2 796 131 A (ALSTOM) 12 January 2001 (2001-01-12) page 3, line 10 - page 4, line 35; figure	1,5-8, 11-13 16
A	US 4 154 581 A (LIU, KE-TIEN ET AL) 15 May 1979 (1979-05-15) column 4, line 66 - column 5, line 53; figure; table 1	1-4,9, 14,16, 21,26
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 September 2005		Date of mailing of the international search report 27/09/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Coli, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FI2005/000292

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 309 393 A (NGUYEN ET AL) 5 January 1982 (1982-01-05) cited in the application the whole document	1,16
A	US 5 171 552 A (MIURA ET AL) 15 December 1992 (1992-12-15) the whole document	1,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FI2005/000292

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004103830	A1	03-06-2004	NONE
FR 2796131	A	12-01-2001	NONE
US 4154581	A	15-05-1979	CA 1107569 A1 25-08-1981 DE 2962531 D1 03-06-1982 EP 0003117 A2 25-07-1979 JP 1458058 C 09-09-1988 JP 54107474 A 23-08-1979 JP 63002651 B 20-01-1988 MY 1587 A 31-12-1987
US 4309393	A	05-01-1982	NONE
US 5171552	A	15-12-1992	CN 1048812 A 30-01-1991 DE 4023030 A1 24-01-1991 GB 2234232 A 30-01-1991 IT 1242718 B 17-05-1994 KR 9303212 B1 23-04-1993

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 キンヌネン、ベルティ

フィンランド国、バルカウス、サルカニエメンティエ 90

Fターム(参考) 3K064 AA02 AB01 AC01 AD05 BA07 BA19 BB03

3K070 DA03 DA16 DA18 DA23 DA27 DA76

4D002 AA02 AC01 BA02 BA03 BA14 DA05 DA16 EA07 GA01 GB08

GB12 GB20