



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8400238**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Werkwijze om rookgassen te zuiveren door absorptie.**
⑤1 Int.Cl.³: B01D 53/34.
⑦1 Aanvrager: Uhde GmbH te Dortmund, Bondsrepubliek Duitsland.
⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8400238.
②2 Ingediend 26 januari 1984.
③2 Voorrang vanaf 15 februari 1983.
③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 3305120 .
⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 september 1984.

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

Werkwijze om rookgassen te zuiveren door absorptie.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze om rookgassen te reinigen door absorptie door gesuspendeerd kalksteenpoeder, dat het in het rookgas aanwezige HCl en SO_2 chemisch bindt. Het in de rookgassen aanwezige HCl en SO_2 moet grotendeels worden verwijderd en om-
5 gezet in bewaarbare of bruikbare vormen.

Bij een dergelijke werkwijze is het nodig, de verontreinigingen, zoals SO_2 en HCl om te zetten in stoffen die gemakkelijk te hanteren zijn en waarvan het opwerken een geringe investering en weinig energie vereist. Wanneer een stroom afvalwater wordt verkregen is het nodig de
10 hoeveelheid afvalwater zo klein mogelijk te houden, zodat indampen daarvan gunstig wordt.

Bij SO_2 -absorptie door kalksteen of calciumhydroxyde wordt tegelijk de in het gas aanwezige chloorwaterstof geabsorbeerd en dit zou leiden tot een verrijking van de wasoplossing aan chlorideionen.
15 Om deze verrijking te vermijden, respectievelijk een stationaire toestand te verkrijgen, wordt uit de werkwijze een stroom afvalwater afgevoerd, waarin de hoeveelheid chloride aanwezig is, die door het rookgas in het wassysteem binnenkomt.

De afgevoerde stroom afvalwater zou door de daarin aanwezige
20 grote hoeveelheden zout leiden tot een aanzienlijke milieubelasting. Een vermindering van deze milieubelasting kan verkregen worden doordat men de stroom afvalwater zo klein houdt, dat die met aanvaardbare kosten kan worden ingedampt. Een extra voordeel van een kleine hoeveelheid afvalwater blijkt uit de enthalpie-balans van de totale inrichting.
25 De stroom afvalwater, die de inrichting verlaat heeft een temperatuur van ongeveer 50°C . De overeenkomstige hoeveelheid water moet echter worden toegevoerd bij ongeveer 25°C . Dit alleen reeds betekent dat het energieverbruik stijgt met een toenemende hoeveelheid afvalwater zelfs wanneer men geheel afziet van de energie die nodig is om
30 het water verder te verdampen.

Volgens de methode van Kobe Steel (Duits Offenlegungsschrift 2.400.345) verkrijgt men bij absorptie met calciumhydroxyde een kleine stroom afvalwater door een grote concentratie aan chlorideionen in de wassuspensie. Omdat de gehele hoeveelheid chlorideionen moet worden

8400238

afgevoerd, welke met het rookgas in de inrichting komt, is de hoeveelheid afvalwater omgekeerd evenredig met de concentratie aan chloride-ionen in de wassuspensie. Bijvoorbeeld is die hoeveelheid afvalwater bij een 2%-ige chlorideoplossing tienmaal zo groot als bij een 20%-ige chlorideoplossing.

Voert men ook bij de werkwijze met kalksteenpoeder evenals bij de werkwijze volgens het Duitse Offenlegungsschrift 2.400.345 een grote chlorideconcentratie in door vergroten van de concentratie aan calcium-chloride, dan heeft dat voor een gebruikelijke werkwijze met een waskringloop de volgende resultaten:

- 1) de stroom afvalwater is klein,
- 2) de zwavelverwijderingsgraad neemt, bij een constant gehouden L/G en bij een constante overmaat kalksteen af met toenemend gehalte aan CaCl_2 , (zie Chang, Laslo: EPA/EPRI FDG Symposium Hollywood, Florida, 18 mei 1982).

(L/G = de hoeveelheid wassuspensie in liter per m^3 rookgas).

Wel is het mogelijk, de ontzwavelingsgraad, die door de grote CaCl_2 -concentratie slechter is geworden, weer te verbeteren door vergroten van de verhouding L/G en door vergroten van de overmaat kalksteen in de wassuspensie. Beide methoden zouden echter het voordeel van de kleine stroom afvalwater weer teniet doen:

Een grotere verhouding L/G betekent een groter energieverbruik. Een grotere overmaat kalksteenpoeder in de wassuspensie is echter niet aan te bevelen op de volgende gronden:

- 1) het gips heeft dan een slechtere kwaliteit door het grotere gehalte aan kalksteen,
- 2) het verbruik aan kalksteen is groot,
- 3) een groter kalksteengehalte zou leiden tot grotere slijtage in de inrichting omdat de kalksteen harder is dan gips.

De uitvinding heeft nu tot doel, de nadelen van de bekende werkwijzen te verminderen.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt, doordat een werkwijze wordt uitgevoerd volgens de conclusies.

De werkwijze volgens de uitvinding verschilt van de bekende door de volgende voordelen:

8400238

- a) een kleine stroom afvalwater,
- b) een grote ontzwavelingsgraad ($\geq 90\%$) bij een kleinere L/G (ongeveer 10 liter wassuspensie/m³ rookgas) en een geringere overmaat kalksteenpoeder in de suspensie (ongeveer 1 gew.%, berekend op de vaste stof),
- c) geringe slijtage,
- d) goede kwaliteit van het gips.

Deze eigenschappen worden bereikt door invoeren van een tweede waskringloop, dat wil zeggen het totale wasproces omvat twee waskringlopen. In de eerste waskringloop is de CaCl₂-concentratie 7,5 - 30 gew.% en de hoeveelheid gecirculeerde suspensie is zeer klein (L/G = 1 - 2 liter wassuspensie/m³ rookgas). In deze kringloop wordt nl. bijna alle in het rookgas aanwezige chloorwaterstof geabsorbeerd. Deze hoeveelheid geabsorbeerd chloride verlaat de inrichting in een stroom afvalwater die uit de eerste kringloop wordt afgevoerd. Overeenkomstig met de grote concentratie aan chloride in de eerste kringloop is de hoeveelheid afgevoerd afvalwater zeer klein. Daarmee is punt a) vervuld.

Ook al treedt in de eerste waskringloop een geringe absorptie van SO₂ op en daarmee vorming van gips, dan heeft dit toch nog geen invloed op de grootte van de stroom afvalwater. Deze te verwaarlozen hoeveelheid gips wordt bij indampen van de stroom afvalwater verkregen samen met de CaCl₂ en met vliegias.

Volgens een uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt de werkwijze volgens de uitvinding nog gemodificeerd, doordat in de eerste kringloop niet alleen HCl wordt geabsorbeerd maar ook een gedeelte SO₂. Voor de werkwijze heeft dit tot gevolg, dat in de eerste kringloop bovendien ook nog de voor de SO₂-absorptie nodige hoeveelheid kalksteen moet worden toegevoerd, terwijl de daar gevormde hoeveelheid gips wordt afgevoerd naar de tweede kringloop. Dit betekent, dat de twee kringlopen zijn gekoppeld. Een afzonderlijke gipsafscheiding zou weliswaar geen koppeling vereisen, maar dit is niet aan te bevelen omdat dit zou leiden tot verschillende gipskwaliteiten. Het voordeel van deze gemodificeerde werkwijze in vergelijking met de werkwijze zonder SO₂-absorptie in de eerste kringloop is, dat de tweede kringloop door de eerste wordt ontlast, respectievelijk dat de L/G-verhou-

ding, die men in de eerste kringloop in elk geval nodig heeft om het HCl uit te wassen, nu ook nog wordt benut om SO₂ te absorberen. Dit leidt tot een in totaal kleinere L / G , wat neerkomt op een energiebesparing.

5 Het van chloorwaterstof bevrijde rookgas komt nu in de tweede waskringloop, waar het grootste deel van het SO₂ wordt geabsorbeerd en omgezet in gips. In deze waskringloop is de CaCl₂-concentratie zeer klein (≤ 5%), zodat de ontzwavelingsgraad slechts onbelangrijk wordt verminderd door CaCl₂. Om een ontzwavelingsgraad van meer dan 90% te
10 bereiken heeft men hier een L/G nodig van ongeveer 8 - 9 l/m³ en de totale verhouding L/G bedraagt dus ongeveer 10 liter per m³ bij een kalksteengehalte van ongeveer 1 gew.% in het gips, wat voor de toevoer van de kalksteen overeenkomt met een stoichiometrische factor van 1,02. Daarmee zijn ook de punten b) en c) vervuld.

15 Behalve chloorwaterstof worden in de eerste kringloop ook vliegashouders en andere verontreinigingen uitgewassen, zodat deze in tegenstelling met de werkwijze met slechts één kringloop buiten de eigenlijke absorptiekringloop worden gehouden en daarmee ook buiten het gips. Dit leidt tot een betere kwaliteit van het gips.

20 Uitvoeringsvoorbeelden van de uitvinding zijn weergegeven in de tekeningen en worden hieronder nader beschreven.

Fig. 1 toont de werkwijze volgens de uitvinding zonder koppeling van de twee wassuspensiekringlopen, en

fig. 2 toont de werkwijze volgens de uitvinding met koppeling
25 van de twee waskringlopen.

Volgens fig. 1 stroomt het rookgas dat SO₂ en HCl bevat door leiding 1 in de wasser 2 van de eerste kringloop 3. In die wasser 2 wordt het gas in innige aanraking gebracht met de wassuspensie van kringloop 3, welke een CaCl₂-gehalte heeft van ongeveer 20 gew.%.

30 Het in het rookgas aanwezige HCl wordt vergaand uitgewassen en uiteindelijk als afvalwater afgevoerd door de leiding 19.

Het van HCl bevrijde rookgas komt uit de wasser 2 in de wasser 5 van de tweede kringloop 6, waar het gas in innige aanraking wordt gebracht met de wassuspensie van deze tweede kringloop. Deze wassus-
35 pensie is ook hier weer een suspensie van kalksteenpoeder met een CaCl₂-gehalte van ten hoogste 5 gew.%. Het gezuiverde rookgas verlaat

8400238

de wasser 5 bovenin als gezuiverd gas en kan dan naar de atmosfeer worden afgevoerd. In de kringloop 6 vormt zich gips door absorptie van SO_2 terwijl de vloeistof uit de wasser door leiding 7 wordt afgevoerd naar centrifuge 8. Het neergeslagen gips wordt uit de inrichting verwijderd, terwijl het filtraat door leiding 9 wordt teruggevoerd naar de tweede kringloop 6. Toevoegen van de vereiste hoeveelheid kalksteenpoeder wordt, overeenkomstig de te absorberen hoeveelheden SO_2 en HCl uitgevoerd door de leidingen 10 en 10'.

Om de waterbalans te handhaven worden de hoeveelheden water welke in de kringlopen verdampen, daarom afzonderlijk toegevoerd door de leidingen 11 en 11'.

Volgens een doelmatige uitvoering van de uitvinding worden de twee wassuspensiekringlopen 3 en 6 gekoppeld volgens fig. 2. Deze koppeling is nodig, wanneer in de eerste kringloop behalve HCl ook SO_2 wordt geabsorbeerd. De daar gevormde hoeveelheid gips wordt nu in de tweede kringloop gebracht, doordat men suspensie uit de eerste kringloop afvoert naar de tweede kringloop. Omdat daardoor ook automatisch CaCl_2 naar de tweede kringloop wordt gevoerd welke hoeveelheid daar klein moet blijven, wordt de suspensie in een hydrocycloon ingedikt, voordat ze in de tweede kringloop komt. Daardoor wordt de afvoer 4 uit de eerste kringloop naar de hydrocycloon 12 gevoerd en daar gesplitst in een overloop 13 en een onderloop 14. Een gedeelte van de cycloonoverloop verlaat de inrichting als afvalwater door leiding 19. Het overige gedeelte wordt door leiding 15 teruggevoerd naar de kringloop 3. De cycloononderloop, welke de hoeveelheid gips bevat, die in de eerste kringloop is gevormd, wordt naar de tweede wassuspensie kringloop 6 gevoerd, doordat deze hoeveelheid door leiding 14 naar de wasser 5 wordt geleid. De hoeveelheid CaCl_2 , welke daardoor in de tweede kringloop komt, moet bij stationaire werking daaruit weer naar de eerste kringloop worden teruggevoerd. Dit wordt bereikt, doordat men een gedeelte van de uit de centrifuge 8 komende stroom filtraat door leiding 16 naar de eerste kringloop voert. De rest van de stroom filtraat wordt weer teruggevoerd naar de tweede kringloop 6.

Wegens de koppeling van de beide kringlopen kunnen de hoeveelheden water, welke van buitenaf door de leidingen 11 en 11' in de inrichting worden gevoerd, om de verliezen te compenseren door verdam-

8400238

ping van water, niet meer afzonderlijk worden toegevoerd. Daarbij moet worden opgemerkt, dat in de eerste kringloop aanzienlijk meer water verdampt dan in de tweede. Een groot gedeelte van het water, dat in de eerste kringloop moet worden toegevoerd, wordt daaraan niet rechtstreeks toegevoerd maar indirect uit de tweede kringloop via de stroom
5 filtraat, welke zoals gezegd de verschillende CaCl_2 -concentratie in stand houdt. Om de massabalans in de eerste kringloop te handhaven moet nog een kleine hoeveelheid water (≥ 0 kg/uur) rechtstreeks in de eerste kringloop worden gevoerd (zie voorbeeld). Deze hoeveelheid
10 hangt af van de chlorideconcentratie in de kringlopen en van de hoeveelheid gips die in de eerste kringloop wordt gevormd. Wanneer bijvoorbeeld de CaCl_2 -concentratie in de tweede kringloop zeer klein is en SO_2 -absorptie in de eerste kringloop tamelijk groot, dan kan onder sommige omstandigheden de massabalans niet meer vervuld zijn, wat tot
15 gevolg heeft, dat de CaCl_2 -concentratie in de tweede kringloop zolang blijft toenemen tot een stationaire waarde wordt verkregen. Overeenkomstig de grote hoeveelheid water, welke door het filtraat van de tweede in de eerste kringloop komt, moet een betrekkelijk grote hoeveelheid water rechtstreeks in de tweede kringloop worden ingevoerd
20 om daar te voldoen aan de massabalans (zie voorbeeld).

Getallenvoorbeeld

Aan de hand van een getallenvoorbeeld wordt nu getoond, dat het handhaven van de verschillende CaCl_2 -concentraties in de twee kringlopen ook inderdaad kan worden vervuld. Een noodzakelijke, maar niet
25 geheel voldoende voorwaarde hiervoor is dat de waterbalans vervuld is.

Voorbeeld

- a) rookgashoeveelheid (droog): $4751 \text{ m}^3/\text{uur}$
 $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,02 \text{ bar}$
 H_2O in het rookgas voor invoer in de inrichting:
30 $249 \text{ m}^3/\text{uur} = 200 \text{ kg/uur}$
 SO_2 -concentratie: $3 \text{ g SO}_2/\text{m}^3$ (vochtig)
 HCl -concentratie: $0,2 \text{ g/m}^3$ (vochtig)
- b) eerste kringloop: 20 gew.% CaCl_2 , 12 gew.% vaste stof
tweede kringloop: 3 gew.% CaCl_2 , 12 gew.% vaste stof
35 (CaCl_2 -concentratie berekend op de vloeibare fase,
vastestof-concentratie berekend op de suspensie)

8400238

c) SO_2 -verwijdering in de eerste kringloop: 20% met $L/G = 1,5$
 SO_2 -afscheiding in de tweede kringloop: 92% met $L/G = 8,5$
 SO_2 -totale afscheidingsgraad 93,6%, $L/G = 10$

5 d) indikken in de hydrocycloon tot een vastestof-gehalte
van 30 gew.% (berekend op de suspensie).

Van de 15 kg SO_2 welke per uur met het rookgas in de inrich-
ting komt wordt 14 kg geabsorbeerd en omgezet in 37,7 kg gips. Daar-
bij wordt 8 kg gips gevormd in de eerste kringloop en 29,7 kg in de
tweede. Uit de eerste kringloop wordt ongeveer 0,4 kg gips per uur
10 met het afvalwater afgevoerd. Voor de belangrijkste stromen gelden
de data volgens tabel A.

In totaal verdampt 144 kg water per uur. Daarvan verdampt
127 kg/uur in de eerste kringloop en 17 kg/uur in de tweede kringloop.
Om dit verlies te compenseren wordt 28 kg water per uur rechtstreeks
15 in de eerste kringloop ingevoerd en 116 kg water per uur rechtstreeks
in de tweede kringloop. Bovendien moet dan nog 6,1 kg/uur water recht-
streeks in de eerste kringloop worden gevoerd als compensatie voor de
hoeveelheid die met de stroom afvalwater verdwijnt.

Dit voorbeeld leidt ook dan tot een stationaire toestand,
20 wanneer de suspensie voor de intrede in de centrifuge nog wordt inge-
dikt. Daar kan ze zover worden ingedikt, tot het uit de gipsafschei-
ding komende filtraat nog juist 113,2 kg H_2O bevat, dat wil zeggen
het gehalte aan vaste stof kan voor intrede in de gipsafscheiding
ongeveer verdubbeld worden. In dit geval zou de totale hoeveelheid
25 filtraat naar de eerste kringloop worden gevoerd.

8400258

TABEL A

Komponentenstromen in kg/uur voor het getallenvoorbeeld

Stroom-Nr.:	1	20	10	11	10'	11'	
Gips	-	-	-	-	-	-	
H ₂ O	200	344	-	34,1	-	116	
CaCl ₂	-	-	-	-	-	-	
CaCO ₃	-	-	4,7	-	17,2	-	
SO ₂	15	0,96	-	-	-	-	
HCl	1	-	-	-	-	-	
Stroom-Nr.:	18	19	17	14	16	7	9
Gips	37,3	0,4	-	7,6	-	37,3	-
H ₂ O	-	6,1	327	14,2	113,2	265,3	152,1
CaCl ₂	-	1,5	-	3,5	3,5	8,2	4,7
CaCO ₃	-	-	-	-	-	-	-
SO ₂	-	-	-	-	-	-	-
HCl	-	-	-	-	-	-	-

8400272

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor zuivering van rookgassen door absorptie door een kalksteenpoedersuspensie, waarbij de in het rookgas aanwezige HCl en SO₂ chemisch worden gebonden met het kenmerk, dat men in een eerste reinigingstrap aan het rookgas HCl onttrekt met een kringloop
5 van gesuspendeerd kalksteenmeel, een CaCl₂-bevattende suspensie als afvalwater wordt afgevoerd en aan het zo voorgereinigde rookgas in een tweede zuiveringstrap met een kringloop van gesuspendeerd kalksteenpoeder het SO₂ wordt onttrokken door omzetting in gips, terwijl de gips op bekende wijze als residu wordt afgescheiden en het filtraat wordt teruggevoerd naar de tweede kringloop.
10
2. Werkwijze volgens conclusie 1 met het kenmerk, dat de CaCl₂ bevattende suspensie wordt gescheiden in een cycloonbovenloop als afvalwater en een cycloononderloop, terwijl de cycloononderloop naar de tweede zuiveringstrap wordt gevoerd en dat het filtraat uit de
15 tweede zuiveringstrap gedeeltelijk naar de eerste zuiveringstrap wordt gevoerd en ook een gedeelte van de cycloonbovenloop naar de kringloop van de eerste zuiveringstrap wordt gevoerd.
3. Werkwijze volgens conclusies 1-2 met het kenmerk, dat de concentratie van de eerste kringloop aan CaCl₂ groter is dan 7,5 gew.%
20 en de concentratie aan CaCl₂ in de tweede kringloop ten hoogste gelijk is aan 5 gew.%.

8400250

