

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 010

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. : ⁷

C 01 F 11/02

C 04 B 2/04

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1998-1174**
(22) Přihlášeno: **18.10.1996**
(30) Právo přednosti: **19.10.1995 BE 1995/9500870**
(40) Zveřejněno: **11.11.1998**
(Věstník č. 11/1998)
(47) Uděleno: **14.07.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **15.09.2004**
(Věstník č. 9/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/BE1996/000111**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1997/014650**

(73) Majitel patentu:

LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT S.A.,
Ottignies-Louvain-La-Neuve, BE

(72) Původce:

Langelin Henri René, Caffiers, FR
Poisson Régis, Neuilly, FR
Laudet Alain, Namur, BE
Francoisse Olivier, Chastre, BE

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000

(54) Název vynálezu:

Vysušené částice hydroxidu vápenatého, způsob jejich přípravy a použití

(57) Anotace:

Vysušené částice hydroxidu vápenatého s obsahem vlhkosti pod 2 % hmotn., se specifickým povrchem větším než 30 m²/g, s celkovým objemem pórů desorbujících dusík nejméně 0,1 cm³/g, a s obsahem CO₂ pod 2 hmotn. %, kde tyto částice jsou ve formě směsi sestávající z první frakce částic s granulometrií pod 32 μm a z druhé frakce částic s granulometrií nad 32 μm při hmotnostním procentu nadsítné části na sítu 32 μm v rozmezí 20 až 50 %, přičemž objem pórů desorbujících dusík, definovaný póry o průměru 10 až 40 nm, je větší než 0,1 cm³/g. Způsob přípravy částic spočívá v tom, že částice oxidu vápenatého CaO o průměru pod 5 mm a reaktivitě větší než 30 °C/min se hasí dostatečným množstvím vody k získání hydroxidu vápenatého se zbytkovou vlhkostí 15 až 30 % hmotn., tento hydroxid vápenatý se suší plynem o teplotě pod 500 °C, nejméně však 110 °C a o obsahu CO₂ pod 500 mg/Nm³, až se zbytková vlhkost sníží pod 2 %, a alespoň část vysušených nebo právě sušených částic hydroxidu vápenatého se podrobí drcení za přítomnosti plynu s obsahem CO₂ pod 500 mg/Nm³, a tímto drcením buď na jeho konci, nebo po přidání části vysušených, avšak nedrcených částic hydroxidu vápenatého se získá směs částic sestávající z první frakce částic s granulometrií pod 32 μm a z druhé frakce částic s granulometrií nad 32 μm, přičemž hmotnostní procento nadsítného podílu na sítu 32 μm je v rozmezí 20 až 50 %. Použití částic ke zpracování kouřových plynů.

CZ 294010 B6

Vysušené částice hydroxidu vápenatého, způsob jejich přípravy a použití

Oblast techniky

5

Vynález se týká částic hydroxidu vápenatého s obsahem vlhkosti pod 2 % hmotnostní a s celkovým objemem desorbujících pórů alespoň $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Uvedených částic lze použít k zachycování plyných odpadů (SO_2 , HCl aj.) z kouřových plynů.

10

Dosavadní stav techniky

K dosažení účinného zachycení plyných odpadů (SO_2 , HCl , aj.) částicemi hydroxidu vápenatého odborníci připravili částice $\text{Ca}(\text{OH})_2$, jejichž strukturu modifikovali tak, aby měly velké póry k zajištění dobré vnitřní difuze. Struktura částic se také výhodně modifikuje tak, aby se zvýšila jejich vnitřní aktivita, jinak řečeno aby byl zajištěn velký specifický povrch.

Jsou známy různé metody přípravy částic hydroxidu vápenatého se zvláštní strukturou.

20 Tak např. u alkoholové metody, při níž se nehasené vápno hasí v přítomnosti velkého množství alkoholu, se připraví hydratované (hasené) vápno obsahující alkohol (jehož úplné odstranění je nemožné); toto vápno je charakterizováno malou granulometrií (pod $20 \mu\text{m}$), velkým specifickým povrchem ($30 \text{ m}^2/\text{g}$) a malým obsahem vody. Tento způsob vyžaduje nákladné zařízení, protože je nutno maximálně recyklovat použitý alkohol.

25

Podle jedné neekonomické metody se částice hydroxidu vápenatého získají vysušením vápeného mléka, získaného hasením CaO při hmotnostním poměru vody a vápna větším než 2. Tento způsob, neekonomický vzhledem k množství vody, kterou je nutno odpařit, umožňuje pouze přípravu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s granulometrií pod $10 \mu\text{m}$. Mimo to je zde značná reaktivita vůči CO_2 , je-li vápno ve formě vápenného mléka. Toto hasené vápno má po vysušení formu částic s póry o průměru převážně pod 10 nm (hypoteticky se předpokládá válcová geometrie pórů).

30

A konečně z dokumentu PCT/BE 91/00082 je znám způsob, podle kterého se vápno hasí za přítomnosti zvláštních aditiv, jako je ethylenglykol, ap.

35

Touto metodou se získá hasené vápno ve formě částic s neřízenou granulometrií a s obtížně odstranitelnou zbytkovou vlhkostí, která vede k problémům při používání, avšak tyto částice mají velký specifický povrch (větší než $35 \text{ m}^2/\text{g}$). Toto vápno má objem pórů pod $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ při průměru pórů od 10 do 40 nm (průměr pórů je počítán metodou BJH, předpokládající válcovou geometrii).

40

Podle dokumentu US 2 894 820 jsou také známy metody přípravy částic haseného vápna. Podle první metody tohoto dokumentu se vápno hasí tak, že vzniká suchý hydroxid vápenatý, a tento se podrobí třídění. Podle druhé metody se vápno hasí tak, že vzniká vlhký hydroxid vápenatý, který se suší, a tento hydroxid vápenatý se podrobí třídění. Oběma způsoby z tohoto dokumentu se získá hydroxid vápenatý se specifickým povrchem (podle BET) menším než $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Z příkladu 1 a 2 tohoto dokumentu je zřejmé, že aglomerované částice získané suchou metodou nebo vlhkou metodou mají podobné charakteristiky.

45

50 Tento dokument nikterak nespecifikuje typ použitého nehaseného vápna, ani význam použité metody hasení vápna, ani výhodná opatření ve stupni sušení vlhkého hydroxidu vápenatého, máme-li získat hydroxid vápenatý s objemem pórů desorbujících dusík větším než $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ při průměru pórů od 10 do 40 nm , počítáno metodou BJH a za předpokladu válcové geometrie pórů.

V dalším textu popisu tohoto vynálezu průměrem pórů se rozumí průměr vypočítaný metodou BJH za předpokladu válcové geometrie pórů.

5 Nyní bylo pozorováno, že s použitím zvláštního nehašeného vápna a při použití metody přípravy hydroxidu vápenatého, sestávající ze stupně hydratace vápna za účelem získání hydroxidu vápenatého se zbytkovou vlhkostí 15 až 25 % a ze stupně sušení vlhkého hydroxidu vápenatého, je možno obdržet nanejvýš suchý hydroxid vápenatý, který má objem pórů desorbujících dusík větší než 0,06 cm³/g při průměru pórů 10 až 40 nm, a že tento hydroxid vápenatý umožňuje výtečnou absorpci SO₂ a HCl z kouře spaloven a jiných průmyslových zařízení.

10

Podstata vynálezu

15 Tento vynález se týká vysušené částice hydroxidu vápenatého s obsahem vlhkosti pod 2 % hmotnostní, se specifickým povrchem větším než 30 m²/g, s celkovým objemem pórů desorbujících dusík nejméně 0,1 cm³/g, a s obsahem CO₂ pod 2 hmotn. %, kde tyto částice jsou ve formě směsi sestávající z první frakce částic s granulometrií pod 32 mikrometrů a z druhé frakce částic s granulometrií nad 32 mikrometrů při hmotnostním procentu nadsítné části na sítu 32 mikrometrů v rozmezí 20 až 50 %, přičemž objem pórů desorbujících dusík, sestávající z pórů 20 o průměru 10 až 40 nm, je větší než 0,1 cm³/g.

20

Výhodou je, že tato pórovitost není, nebo je jen málo ovlivněna karbonací (absorbce CO₂) ve stupni sušení nebo drcení.

25 Předmětem vynálezu v jeho zvláštním provedení je směs částic hydroxidu vápenatého s velkou pórovitostí, definovanou póry o průměru 10 až 40 nm a přiměřeným granulometrickým rozdělením, které umožňuje výtečné zpracování kouřových plynů ze zařízení s filtrační vložkou.

Vysušené částice hydroxidu vápenatého podle vynálezu mají následující vlastnosti:

30

– obsah vlhkosti je menší než 2 % hmotnostní, výhodněji menší než 1 %;

– specifický povrch (metodou BET) je větší než 30 m²/g, výhodněji větší než 35 m²/g, a nejvýhodněji větší než 45 m²/g;

35

– celkový objem pórů desorbujících dusík při jejich průměru menším než 100 nm je větší než 0,10 cm³/g;

40 – parciální (dílčí) objem pórů desorbujících dusík při jejich průměru v rozmezí 100 až 40 nm je větší než 0,06 cm³/g, výhodněji větší než 0,089 cm³/g, a nejvýhodněji větší než 0,10 cm³/g; a

40

– obsah CO₂ je menší než 2 % hmotnostní.

45 Podle jednoho výhodného provedení vynálezu částice s průměrem pórů v rozmezí 10 až 40 nm mají parciální objem pórů desorbujících dusík větší než 0,12 cm³/g, výhodněji větší než 0,15 cm³/g.

45

50 Podle výhodných provedení vynálezu částice mají celkový objem dusík desorbujících pórů větší než 0,12 cm³/g, a zejména větší než 0,20 cm³/g. V těchto provedeních parciální objem dusík desorbujících pórů o průměru 10 až 40 nm výhodně odpovídá více než 50 procentům celkového objemu pórů. Výhodně tento parciální objem desorbujících pórů při 10 až 40 nm odpovídá více než 55 % (ještě výhodněji více než 60 %, např. 60 až 72 %) celkového objemu dusík desorbujících pórů.

50

Částice hydroxidu vápenatého podle vynálezu mají výhodnou granulometrii pod 200 μm , a ještě výhodněji pod 100 μm .

Částice podle vynálezu výhodně tvoří směs sestávající z:

5

(a) první frakce částic hydroxidu vápenatého s granulometrií pod 32 μm , a

10

(b) druhé frakce částic hydroxidu vápenatého s granulometrií nad 32 μm , při čemž hmotnostní % nadsítného podílu při 32 μm (hmotnostní % částic, které neprojdou sítím o otvorech 32 μm) je v rozmezí 10 až 90 %.

Toto hmotnostní procento nadsítné frakce při 32 μm je výhodné v rozmezí 15 až 80 %, výhodnější v rozmezí 20 až 50 %, a nejvýhodnější v rozmezí 30 až 40 %, např. asi 35 %.

15

Bylo pozorováno, že směsi s tímto granulometrickým rozdělením (zejména s podílem frakce nad sítím s oky 32 μm činícím 30 až 40 %) a s tímto objemem dusík desorbujících pórů o průměru 10 až 40 nm mají výtečnou fluiditu a snadno a přesně je lze dávkovat, takže vykazují dobrou použitelnost (účinnost čištění zejména kouře).

20

Podle jednoho provedení částice hydroxidu vápenatého s granulometrií pod 32 μm mají střední průměr (50 hmotnostních procent částic z frakce pod 32 μm) menší než 20 μm , výhodněji menší než 10 μm , např. menší než 5 μm , nebo dokonce menší než 2 μm .

25

Částice s granulometrií nad 32 μm mají výhodný střední průměr menší než 100 μm , např. v rozmezí 50 až 90 μm , a nejvýhodněji od 50 do 80 μm .

30

Fluiditu částic je výhodné nastavit na hodnotu mezi 40 a 50. Tato fluidita se měřila na prosívači Alpine. Fluidita udává rychlost průchodu částic s průměrem menším než 90 μm sítím s oky 90 μm při působení konstantního sání (při podtlaku 100 mm manometrické kapaliny o hustotě 0,88). Fluidita vyjádřená v procentech odpovídá poměru hmotnosti frakce pod 90 μm prošlé sítím za 15 sekund k celkové hmotnosti celé frakce pod 90 μm .

Podstatou tohoto vynálezu je také způsob přípravy částic podle vynálezu.

35

Při tomto způsobu částice obsahující CaO o průměru pod 5 mm o reaktivitě větší než 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, výhodněji větší než 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se hasí dostatečným množstvím vody, aby se ke konci reakce získal hydroxid vápenatý se zbytkovou vlhkostí v rozmezí 15 až 30 % hmotnostních, výhodně pod 25 %, výhodněji v rozmezí 20 až 25 %, a nejvýhodněji 21 až 23 % hmotnostních. Takto připravený hydroxid vápenatý se suší, aby se snížil jeho obsah vody pod 2 % hmotnostní, výhodněji pod 1 % hmotnostní. Sušení se s výhodou provede s použitím plynu (vzduch, dusík, atd.), který má teplotu pod 500 $^{\circ}\text{C}$ a obsah CO_2 pod 500 mg/Nm^3 (výhodně pod 350 mg/Nm^3 , výhodněji pod 200 mg/Nm^3).

40

45

Ke snížení zbytkové vlhkosti pod 2 % hmotnostní a k získání částic hydroxidu vápenatého, jejichž obsah CO_2 po vysušení (ve vztahu k sušině) přibližně odpovídá obsahu CO_2 částic před vysušením, je tudíž nutno použít sušení nepřímého typu, jinými slovy sušené částice nesmí přijít do přímého styku se spalnými plyny. Takovým vyhříváním je např. mžikové sušení, konduktivní sušení (vedením tepla), nebo sušení/drcení, při čemž se dává přednost sušení a drcení (mletí) v jedné operaci.

50

Reaktivita nehaseného vápna se počítá podle normy DIN 1060, část 3 – vápno pro stavební účely – zkušební způsob čís. 10, vydání 1982, a tato reaktivita odpovídá době od započetí hasení 150 g CaO se 600 g vody až k dosažení teploty 60 $^{\circ}\text{C}$, přičemž počáteční teplota byla 20 $^{\circ}\text{C}$. Jinými slovy reaktivita nad 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ odpovídá dosažení teploty 60 $^{\circ}\text{C}$ za méně než 1 minutu.

Podle jednoho možného provedení vynálezu se sušení provádí v komoře, v níž mezi vstupem a výstupem prochází sušící plyn o teplotě v rozmezí 250 až 500 °C, výhodněji 300 až 450 °C, při čemž teplota sušícího plynu vycházejícího z komory činí nejméně 110 °C, výhodněji 120 až 150 °C. Lze říci, že sušení se provádí takovým způsobem, aby v sušící komoře nevznikaly žádné kondenzační problémy.

Je výhodné, aby po nebo během sušení byla řízena granulometrie částic zařazením stupně drcení před nebo za stupeň separace.

Operace drcení se výhodně provádí v řízené atmosféře tak, aby po sušení a drcení obsah CO_2 v částicích hydroxidu vápenatého činil nanejvýš 0,3 % v porovnání s obsahem CO_2 v částicích sušením. Zejména je výhodné, aby obsah CO_2 po sušení a drcení částic hydroxidu vápenatého činil nanejvýš 0,2 % v porovnání s obsahem CO_2 částic před sušením. Operaci drcení je nutno provést tak, aby se maximálně zabránilo jakékoliv karbonaci. Je výhodné, aby se operace drcení prováděla v přítomnosti plynu s nízkým obsahem CO_2 , např. pod 500 mg/Nm^3 (výhodněji pod 350 mg/Nm^3 , a nejvýhodněji pod 200 mg/Nm^3).

Při způsobu podle vynálezu se částice CaO použijí výhodně v granulometrii pod 5 mm, výhodněji v granulometrii v rozmezí 0 až 2 mm.

Při způsobu podle vynálezu se operaci drcení podrobí aspoň část vysušených částic hydroxidu vápenatého. Tato operace drcení se upraví nebo seřídí tak, abychom získali částice hydroxidu vápenatého, které by po možném smísení se suchými, avšak nedrcenými částicemi tvořily směs částic, sestávající z první frakce částic Ca(OH)_2 s granulometrií nad $32 \mu\text{m}$, a z druhé frakce částic s granulometrií pod $32 \mu\text{m}$, při čemž hmotnostní procento nadsítného na sítu $32 \mu\text{m}$ činí 10 až 90 %.

Granulometrickou rovnováhu části (první frakce/druhá frakce) ve směsi je možno korigovat nebo upravit seřazením parametrů drtiče.

Tak např. k modifikaci granulometrické rovnováhy se oddělí frakce suchých částic a zbývající frakce suchých částic se podrobí drcení, a částice oddělené frakce a částice drcené frakce se aspoň částečně smísí. Např. se oddělí frakce s granulometrií pod $32 \mu\text{m}$.

Charakteristiky a podrobnosti vynálezu vyplynou z následujícího popisu příkladů provedení. V tomto popisu je odkazováno na připojené obrázky 1 až 4, které schematicky znázorňují metody podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1: Způsob dle obrázku 1

Podle metody v obrázku 1 probíhá ve stupni 1 hydratace CaO s použitím vody a vápna v dostatečném poměru za účelem získání hydroxidu vápenatého se zbytkovou vlhkostí kolem 22 % hmotnostních. Granulometrie částic CaO je v rozmezí 0 až 2 mm a reaktivita kolem $45 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

Ve stupni 2 se suší hydroxid vápenatý připravený ve stupni 1, aby se snížil obsah vody pod 2 % hmotnostní, výhodněji pod 1 %. Sušení v popisovaném způsobu je nepřímého typu (hydroxid vápenatý není v přímém kontaktu se spalnými plyny). Ve skutečnosti se sušení provede s pomocí vzduchu s nízkým obsahem CO_2 (obsah CO_2 je pod 400 mg/Nm^3). Tento vzduch vyhřátý na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ se vstříkuje do sušiče 2 a vychází z komory při teplotě kolem $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Ke konci sušení teplota povrchu zrn hydratovaného vápna je nad $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Hydroxid vysušený ve stupni 2 má obsah vlhkosti pod 1 %, výhodněji pod 0,5 %. Tento vysušený hydroxid se přivede do drtiče 3, jehož parametry jsou upraveny tak, abychom na výstupu z drtiče okamžitě získali částice s předem stanoveným granulometrickým rozdělením. Operace drcení se provede v atmosféře s nízkým obsahem CO₂.

Po sušení a drcení obsah CO₂ částic hydroxidu vápenatého je vyšší o méně než 0,3 %, než u částic před sušením a drcením.

10

Příklad 2: Způsob dle obrázku 2

Způsob dle obrázku 2 je podobný způsobu dle obrázku 1, avšak drcené částice vycházející z drtiče 3 se přivedou do aerodynamického separátoru 4, kde se z nich oddělí část částice s granulometrií větší než 32 μm (např. frakce D částic větších než 100 μm). Ze separátoru 4 pak odcházejí částice C hydroxidu vápenatého, které mají žádanou granulometrickou bilanci (rovnováhu) > než 32 μm / < než 32 μm. Pokud se týče frakce D, tato může být recyklována do drtiče 3.

Při tomto způsobu se operace sušení, aerodynamická separace a drcení provedou ve vzduchové atmosféře s nízkým obsahem CO₂ (obsah CO₂ pod 400 mg/Nm³).

Po sušení, aerodynamické separaci a drcení, obsah CO₂ v částicích hydroxidu vápenatého byl vyšší o méně než 0,3 %, než u částic před sušením, aerodynamickou separací a drcením.

25

Příklad 3: Způsob dle obrázku 3

Způsob dle obrázku 3 je podobný způsobu dle obrázku 1, avšak hydroxid vápenatý jde před drcením do stupně 4, do aerodynamického separátoru. Granulometrická frakce částic větších než 32 μm (E) se přivede do drtiče, aby se korigovala granulometrie této frakce. Frakce drcených částic G vycházející z drtiče se potom smísí s granulometrickou frakcí F částic pod 32 μm, přicházejících ze separátoru 4.

Při tomto způsobu se stupeň aerodynamické separace a drcení uskuteční ve vzduchové atmosféře s nízkým obsahem CO₂ (obsah CO₂ pod 400 mg/Nm³).

Po sušení, aerodynamické separaci a drcení obsah CO₂ částic hydroxidu vápenatého je vyšší o méně než 0,3 %, než u částic před sušením, aerodynamickou separací a drcením.

40

Příklad 4: Způsob dle obrázku 4

Při způsobu dle obrázku 4 (který je preferován) se ve stupni 1 hasí nehašené vápno obsahující CO₂ pod 1,5 % (např. 1,2 %), s reaktivitou nad 40 °C/min, a s granulometrií v rozmezí 0 až 2 mm. Použije se dostatečné množství vody, aby se získala směs částic hydroxidu vápenatého se zbytkovou vlhkostí 22 %.

Tato směs vlhkého hydroxidu vápenatého se přivede do sušiče/drtiče, v němž prochází horký vzduch s obsahem CO₂ pod 350 mg/m³. Teplota vzduchu vháněného do sušiče/drtiče je 450 °C a vzduch vycházející ze sušiče/drtiče má teplotu kolem 130 °C.

Operace drcení/sušení se provede tak, aby se získala směs částic hydroxidu vápenatého s obsahem vlhkosti pod 1 % a s žádanou granulometrickou rovnováhou.

Obsah CO_2 směsi částic hydroxidu vápenatého po sušení byl pod 1,5 %. Tento obsah CO_2 směsi částic hydroxidu vápenatého po sušení a drcení smí být o méně než 0,3 % vyšší než obsah CO_2 směsi částic hydroxidu vápenatého před sušením a drcením (počítáno na hmotnost sušiny). Touto metodou se tudíž omezuje nežádoucí karbonace částic hydroxidu vápenatého během sušení a drcení, přičemž tato karbonace (absorpce CO_2) nepříznivě ovlivňuje přístup k pórům.

Průměrný specifický povrch (stanovený metodou BET) směsi částic hydroxidu vápenatého po sušení/drcení činil $48 \text{ m}^2/\text{g}$, objem pórů desorbujících dusík s póry o průměru pod 100 nm činil $0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$, a objem pórů desorbujících dusík při průměru pórů 10 až 40 nm činil $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Příklady směsí

Seřazením parametrů drtiče/sušiče a s použitím metody dle obrázku 4 byly připraveny různé směsi podle vynálezu. Takto připravené směsi byly analyzovány s cílem určit parametry, které lze zvolit z následujících:

– totální (celkový) objem pórů (PV_{TOT}) v cm^3 (objem pórů desorbujících dusík, sestávající z pórů o průměru pod 100 nm, počítaný metodou BJH za předpokladu válcové geometrie pórů);

– parciální (dílčí) objem pórů 10 až 40 nm (PV_{part}) v cm^3/g (parciální objem dusík desorbujících pórů sestávajících z pórů o průměru v rozmezí 10 až 40 nm, počítaný metodou BJH za předpokladu válcové geometrie pórů);

– střední průměr pórů (D_{50}) v μm (geometrický průměr);

– granulometrická frakce nad $32 \mu\text{m}$ (F_{+32}) v hmotnostních procentech; a

– granulometrická frakce pod $32 \mu\text{m}$ (F_{-32}) v hmotnostních procentech.

A nakonec u některých směsí je to tlaková ztráta (LL) při zatížení, vyjádřená v mm vody na mm vrstvy, kterou prochází plyn o rychlosti 1 cm/s při teplotě 150°C . Tato ztráta při zatížení, která je mírou permeability (propustnosti), byla měřena modifikovanou metodou Blaineho permeametrie (index pórovitosti 0,74 až 0,75) a s použitím Kozeny–Carmanovy rovnice.

Následující tabulka I uvádí parametry charakterizující směsi částic hydroxidu vápenatého, které byly připraveny:

Tabulka I

	1	2	3	4	5	6
F_{+32}	0	10	20	30	50	100
F_{-32}	100	90	80	70	50	0
D_{50}	8	13	17	20	29	56
PV_{TOT}	0.18	0.18	0.19	0.18	0.22	0.2
PV_{PART}	0.1	0.1	0.11	0.1	0.14	0.12
LL	866	756	736	556	223	29

Tato tabulka I ukazuje, že úpravou granulometrického složení směsi podle vynálezu je možno snížit ztrátu při zatížení o faktor 2 až 43 a to tím, že zvolíme granulometrické rozložení F_{+32}/F_{-32} v rozmezí od 30/70 do 50/50 místo rozložení 0/100.

Tato tabulka I také dokazuje, že totální objem pórů sestává většinou z pórů o průměru v rozmezí 10 až 40 nm. Poměr $\text{PV}_{\text{PART}}/\text{PV}_{\text{TOT}}$ je větší než 1/2.

Zkoušky jímání v pevné vrstvě

- 5 Testy jímání (zachycování) SO₂ (laboratorní testy v pevné vrstvě) byly provedeny s použitím směsí čís. 3 a 4 z tabulky I, jakož i s částicemi hydroxidu vápenatého připravenými způsoby popsány v dosavadním stavu techniky.

Tyto testy byly provedeny následujícím způsobem:

- 10 Do přístroje s pevnou vrstvou bylo vloženo 360 mg částic hydroxidu vápenatého a 30 g písku. Touto vrstvou procházel po 2 hodiny plyn obsahující 1500 ppm SO₂ a 9 % vlhkosti, jehož teplota činila 300 °C. Množství plynu prošlého za 2 hodiny odpovídalo množství plynu s obsahem SO₂ stechiometricky nutným k přeměně veškerého hydroxidu vápenatého na síran vápenatý. Plyn prošlý vrstvou se analyzuje infračerveným analyzátozem, jímž se měří obsah SO₂.

- 15 Hladina jímání (zachycování) se určí podle následujícího vzorce:

$$(A - B)/A$$

- 20 kde: A je celkové množství SO₂ přidávaného za dobu 2 hodin,

B je celkové množství SO₂ odcházejícího za dobu 2 hodin.

- 25 Tyto testy prokázaly, že u dvou vzorků bylo možno dosáhnout hladiny jímání SO₂ 52 a 53 %, zatímco hladina jímání u částic podle dokumentu PCT/BE 91/00 082 činila méně než 35 %.

Průmyslový test

- 30 Řada testů zpracování kouře ze spaloven domácího odpadu, vybavených rukávovým filtrem, ukázala, že částice podle tohoto vynálezu umožňují dosáhnout daleko větší účinnosti zpracování kyselých plynných odpadů, než jaké je možno dosáhnout s použitím částic Ca(OH)₂ známého typu, a zejména typu podle dokumentu PCT-BE 91/00 082. Tyto testy také ukázaly, že díky přesnému výběru granulometrie (směs. čís. 4 z tabulky I) je dávkování částic podle vynálezu snadné a přesné, takže je možno použít množství skutečně nutné pro dané zpracování kouřů.

- 35 Rovněž bylo pozorováno, že při stejné účinnosti zpracování kouře obsahujícího SO₂ a HCl, potřebné množství absorbentu je menší více než o 30 %, použije-li se směsi podle vynálezu místo částic klasického hašeného vápna. Tak na příklad k dosažení více než 99% odstranění SO₂ a HCl v kouři, množství směsi podle vynálezu odpovídalo méně než 2,5násobku stechiometricky
40 nutného množství, zatímco k dosažení stejné 99% účinnosti množství klasického hašeného vápna odpovídalo více než čtyřnásobku stechiometricky nutného množství.

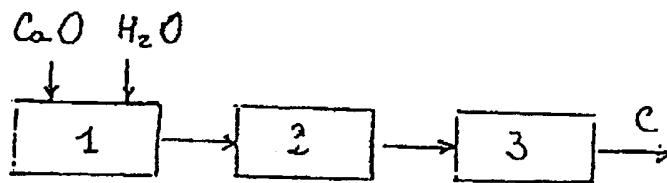
- 45 Během těchto testů teplota čištěných kouřů kolísala mezi 130 až 230 °C, zatímco obsah SO₂ a HCl kolísal v rozmezí 100 až 300 mg/Nm³, resp. u HCl mezi 800 až 1500 mg/Nm³.

PATENTOVÉ NÁROKY

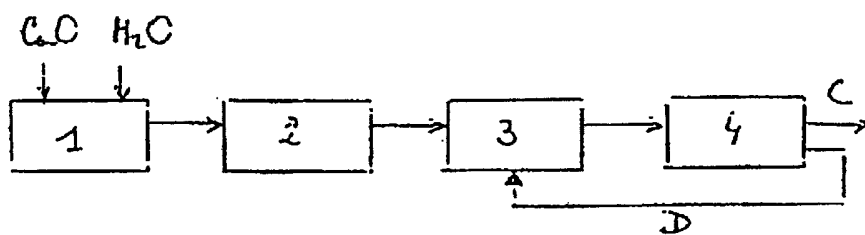
- 5 1. Vysušené částice hydroxidu vápenatého s obsahem vlhkosti pod 2 % hmotn., se specifickým povrchem větším než 30 m²/g, s celkovým objemem pórů desorbujících dusík nejméně 0,1 cm³/g, a s obsahem CO₂ pod 2 % hmotn., **vyznačující se tím**, že tyto částice jsou ve formě směsi sestávající z první frakce částic s granulometrií pod 32 μm a z druhé frakce částic
10 s granulometrií nad 32 μm při hmotnostním procentu nadsítné části na sítu 32 μm v rozmezí 20 až 50 %, přičemž objem pórů desorbujících dusík, definovaný póry o průměru 10 až 40 nm, je větší než 0,1 cm³/g.
- 15 2. Částice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hmotnostní procento nadsítné části na sítu 32 μm je v rozmezí 30 až 40 %.
3. Částice podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že hmotnostní procento nadsítné části na sítu 32 μm je 35 %.
- 20 4. Částice podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že objem pórů desorbujících dusík, definovaný póry o průměru 10 až 40 nm, je větší než 0,12 cm³/g.
5. Částice podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že objem pórů desorbujících dusík, definovaný póry o průměru 10 až 40 nm, je větší než 0,15 cm³/g.
- 25 6. Částice podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že objem pórů desorbujících dusík, definovaný póry o průměru 10 až 40 nm, je větší než 0,20 cm³/g.
7. Částice podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že částice
30 první frakce mají střední průměr pod 10 μm.
8. Částice podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že částice druhé frakce mají střední průměr v rozmezí 50 až 80 μm.
- 35 9. Částice podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že mají fluiditu v rozmezí 40 až 50 %, kde fluidita odpovídá poměru hmotnosti frakce pod 90 μm prošlé sítím za 15 sekund, k celkové hmotnosti celé frakce pod 90 μm.
- 40 10. Způsob přípravy částic podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že částice oxidu vápenatého CaO o průměru pod 5 mm a reaktivitě větší než 30 °C/min se hasí dostatečným množstvím vody k získání hydroxidu vápenatého se zbytkovou vlhkostí 15 až 30 % hmotn., tento hydroxid vápenatý se suší plynem o teplotě pod 500 °C, nejméně však 110 °C a o obsahu CO₂ pod 500 mg/Nm³, až se zbytková vlhkost sníží pod 2 %, a alespoň část
45 vysušených nebo právě sušených částic hydroxidu vápenatého se podrobí drcení za přítomnosti plynu s obsahem CO₂ pod 500 mg/Nm³, a tímto drcením, nebo po přidání části vysušených, avšak nedrcených částic hydroxidu vápenatého se získá směs částic sestávající z první frakce částic s granulometrií pod 32 μm a z druhé frakce částic s granulometrií nad 32 μm, přičemž hmotnostní procento nadsítného podílu na sítu 32 μm je v rozmezí 20 až 50 %.
- 50 11. Způsob přípravy částic podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že částice CaO o průměru pod 5 mm a reaktivitě větší než 30 °C/min se hasí dostatečným množstvím vody k získání hydroxidu vápenatého se zbytkovou vlhkostí v rozmezí 15 až 25 % hmotn.

12. Způsob přípravy částic podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že částice CaO o průměru pod 5 mm a reaktivitě větší než 30 °C/min se hasí dostatečným množstvím vody k získání hydroxidu vápenatého se zbytkovou vlhkostí v rozmezí 21 až 23 % hmotn.
- 5 13. Způsob přípravy částic podle kteréhokoliv z nároků 10 až 12, **vyznačující se tím**, že se použije částic CaO s granulometrií v rozmezí 0 až 2 mm.
14. Způsob přípravy částic podle kteréhokoliv z nároků 10 až 13, **vyznačující se tím**, že se použije částic CaO s reaktivitou větší než 40 °C/min.
- 10 15. Způsob přípravy částic podle kteréhokoliv z nároků 10 až 14, **vyznačující se tím**, že sušení a drcení se provádí v atmosféře s obsahem CO₂ menším než 350 mg/Nm³.
16. Použití částic podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9 ke zpracování kouřových plynů.
- 15 17. Použití částic podle nároku 16, při kterém jsou částice vpraveny vstřikováním do kouřových plynů, a po vpravení těchto částic jsou kouřové plyny filtrovány rukávovým filtrem.
- 20

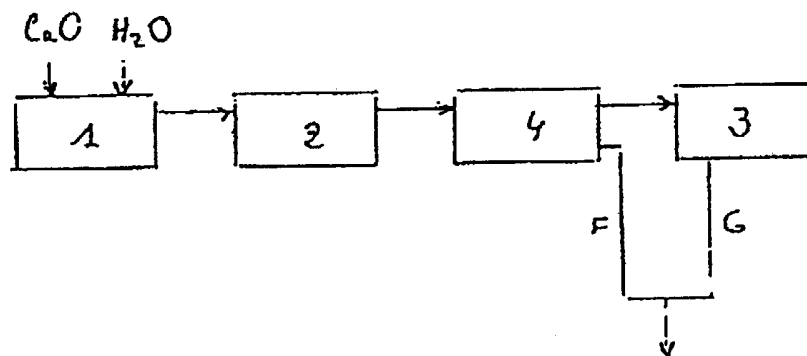
1 výkres



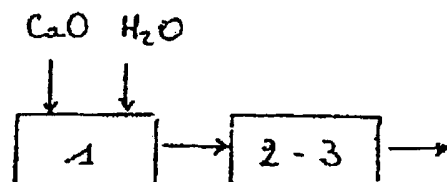
Obr. 1.



Obr. 2.



Obr. 3.



Obr. 4.

Konec dokumentu
