



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8400744**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze om HCL en SO₂ te verwijderen uit rookgassen.**
- ⑤1 Int.Cl³: 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. 8400744.
- ②2 Ingediend 8 maart 1984.
- ③2 Voorrang vanaf 24 maart 1983.
- ③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 3310716 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1984.

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

Titel: Werkwijze om HCl en SO₂ te verwijderen uit rookgassen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze om HCl en SO₂ uit rookgassen te verwijderen met behulp van calciumcarbonaat en calciumhydroxyde. Onder rookgas wordt in hoofdzaak rookgas verstaan uit elektrische centrales, dat na zuivering in de atmosfeer wordt geloosd.

5 Bij een dergelijke werkwijze is het nodig, de verontreinigingen zoals SO₂ en HCl grotendeels te verwijderen, omdat zij anders als doorlopende uitworp sterk schadelijk zijn voor het milieu. De verontreinigingen moeten worden omgezet in stoffen, die gemakkelijk te hanteren zijn en waarvan de verwerking slechts weinig investering en weinig
10 energie vereist.

Het is bekend, de verontreinigingen HCl en SO₂ uit rookgas te verwijderen met behulp van uitsluitend calciumhydroxyde of in verbinding met andere chemicaliën. Daarbij is het calciumhydroxyde aanwezig als een suspensie van kalk in water. Wegens de geringe oplosbaarheid van calciumhydroxyde in water is een betrekkelijk grote toevoer aan calciumhydroxyde
15 per eenheid SO₂ nodig. Dit betekent een grote onkostenpost berekend per N m³ rookgas.

Om deze kosten te verminderen wordt in de laatste tijd in versterkte mate calciumcarbonaat als absorptiemiddel toegepast, omdat calciumcarbonaat, de z.g. kalksteen in de vorm van kalksteenpoeder, aanzienlijk goedkoper is. Het prijsverschil is zo groot, dat zelfs door de
20 grotere investeringskosten en stroomkosten voor de grotere specifieke circulerende hoeveelheden wasvloeistof de toepassing van calciumcarbonaat nog steeds voordeliger is. De grotere investeringskosten bij gebruik van kalksteen berusten in hoofdzaak daarop, dat de zeer kleine oplossnelheid van de kalksteen de hoeveelheid in de wasser aanwezige suspensie bij gebruik van kalksteen ten minste 2 x zo groot moet zijn als bij toepassing van gebluste kalk. Het grotere stroomverbruik bij het gebruik van kalksteen is het gevolg daarvan, dat dan de verhouding L/G (= liter suspensie
25 per m³ rookgas) groter moet zijn dan bij absorptie in een suspensie van gebluste kalk. De reden hiervoor is de kleine oplosbaarheid en de kleine oplossnelheid van de kalksteen. Deze nadelen van het gebruik van kalksteen kunnen wel worden verminderd, wanneer men de overmaat kalksteen in de suspensie zeer groot maakt. Dit is echter niet aan te bevelen om de
30

8400744

volgende redenen:

- a) het verbruik aan kalksteen is groter;
- b) het gevormde gips heeft dan een mindere kwaliteit door het grotere gehalte aan kalksteen;
- 5 c) een groter gehalte aan kalksteen in de suspensie zou leiden tot sterkere slijtage in de inrichting omdat kalksteen aanzienlijk harder is dan gips.

Deze nadelen van het gebruik van kalksteen en in het bijzonder de stroomkosten, worden bijzonder belangrijk, wanneer een grotere zuiverheid van het gewassen gas wordt verlangd, in het bijzonder een klein ge-
10 halte aan SO_2 .

Doel van de uitvinding is, de nadelen van de bestaande werkwijzen te vermijden.

Dit doel kan volgens de uitvinding worden bereikt door toepassen
15 van een werkwijze volgens de conclusies.

De werkwijze volgens de uitvinding heeft de volgende voordelen:

1) Een grote ontzwavelingsgraad (tot 99% toe) bij een kleine verhouding L/G, d.w.z. bij kleine stroomkosten in vergelijking met de toepassing van kalksteen en geringe kosten voor het absorptiemiddel in vergelijking met de uitsluitende toepassing van gebluste kalk.
20

2) Door het kleine gehalte aan kalksteen in de suspensie, nl. ca. 1 gew.% berekend op de vaste stof, vermijdt men de slijtageverschijnselen, het verbruik aan kalksteen is klein en de kwaliteit van het gevormde gips is goed.

De voordelen van de voorgestelde werkwijze worden in het bijzonder belangrijk, wanneer een grote ontzwavelingsgraad verlangd wordt, zowel in vergelijking met de toepassing van uitsluitend kalksteen als met de toepassing van uitsluitend gebluste kalk.
25

Deze eigenschappen worden bereikt door de toepassing van een systeem met twee kringlopen, d.w.z. het totale wasproces bestaat uit
30 twee waskringlopen. In de eerste waskringloop wordt met kalksteen als absorptiemiddel 60-90% van het in het rookgas aanwezige SO_2 geabsorbeerd. Het zo voorgereinigde rookgas komt daarna in de tweede waskringloop, waar het met een suspensie van gebluste kalk als absorptiemiddel bijna volledig wordt bevrijd van SO_2 . De totale ontzwavelingsgraad kan tot 99% be-
35 dragen.

8400744

Dienovereenkomstig wordt in de eerste waskringloop kalksteenpoeder gedoseerd en in de tweede waskringloop gebluste kalk.

Omdat een afzonderlijke afscheiding van gips voor elke waskringloop zou leiden tot verschillende gipskwaliteiten, wordt het gips, resp.
5 het gevormde calciumsulfiat, dat in de tweede waskringloop is gevormd, naar de eerste kringloop gevoerd en van daaruit afgescheiden.

De oxydatie van calciumsulfiat tot gips vindt plaats door in de eerste waskringloop lucht in te blazen.

De CaCl_2 -gehalten van beide waskringlopen zijn even groot. Dit
10 betekent, dat de hoeveelheid water, welke met het rookgas in de tweede waskringloop terechtkomt, daar weer verdampt. Om de waterbalans in stand te houden, behoeft daarom alleen de hoeveelheid vloeistof, welke vanaf de tweede kringloop in de eerste kringloop geraakt, van daaruit na affiltreren van het gips weer naar de tweede waskringloop te worden
15 teruggevoerd.

Een uitvoeringsvoorbeeld van de uitvinding is in fig. 1 weergegeven. Volgens fig. 1 geraakt het rookgas, dat SO_2 en HCl bevat door leiding 3 in de wasser 15 van de eerste kringloop 1. In deze wasser 15
wordt het rookgas in tegenstroom met de van boven af komende wassuspensie
20 vrijwel volledig bevrijd van HCl en gedeeltelijk bevrijd van SO_2 . Het absorptiemiddel in de eerste kringloop is kalksteenpoeder, dat door leiding 4 in de kringloop 1 wordt gevoerd. De suspensie bestaat uit ca.
10 gew.% vaste stof met ongeveer 99 gew.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_3$ en 1% kalksteenpoeder. Dit komt dus overeen met een stoechiometrische factor voor
25 de kalksteendosering van 1,02.

Het water, dat in het gehele systeem verdampt wordt door leiding 5 naar de eerste waskringloop 1 gevoerd. De oxydatie van calciumsulfiat tot calciumsulfaat wordt uitgevoerd met de zuurstof, die nog in het rookgas is overgebleven en met lucht, welke door leiding 6 in de wassuspensie
30 van de eerste kringloop wordt geblazen.

Het rookgas komt uit wasser 15 in wasser 16, waar de rest van het SO_2 wordt verwijderd in tegenstroom met de van boven af komende wassuspensie uit de tweede waskringloop 2. Daarbij wordt een totale ontzwevelingsgraad bereikt, die tot 99% kan bedragen. Als absorptiemiddel
35 in deze kringloop wordt ongebluste kalk gebruikt. Het in de tweede was-

8400744

kringloop gevormde calciumsulfaat, resp. calciumsulfiet wordt van daaruit in de vorm van een suspensie door afvoerleiding 11 naar de eerste waskringloop 1 gevoerd.

De totale hoeveelheid in het systeem gevormd calciumsulfaat wordt uit de eerste waskringloop door leiding 13, door de gipsafscheiding 17 en door leiding 9 uit het systeem verwijderd. Het filtraat van de gipsafscheiding wordt door leiding 14 weer naar de eerste waskringloop gevoerd. Door leiding 12 wordt een hoeveelheid vloeistof, die equivalent is met die, welke door leiding 11 uit de tweede naar de eerste waskringloop stroomt, weer uit de eerste kringloop naar de tweede teruggevoerd.

Met het geloosde water wordt door leiding 10 de hoeveelheid HCl afgevoerd, welke met het rookgas in het systeem was gekomen.

De dosering van ongebluste kalk vindt in de tweede kringloop 2 plaats door leiding 7.

Aan de hand van de bedrijfsmiddelkosten wordt de nu voorgestelde $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ werkwijze vergeleken met een werkwijze, waarbij uitsluitend calciumhydroxyde wordt gebruikt. Omdat de nu voorgestelde werkwijze in het bijzonder geschikt is voor een grote ontzwavelingsgraad, wordt in dit voorbeeld een ontzwavelingsgraad verondersteld van meer dan 98%. Vanwege de grote ontzwavelingsgraad moet een vergelijking met het gebruik van uitsluitend kalksteenpoeder wegvallen, omdat dan een zo grote ontzwavelingsgraad niet verkregen kan worden tegen te verantwoorden kosten. Hierdoor worden 4 gevallen bekeken:

25	<u>Geval</u>	<u>Absorptiemiddel</u>	<u>CaCl_2-gehalte van de suspensie</u>
	1	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	6
	2	$\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$	6
	3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	18
	4	$\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$	18

30 Bij deze vergelijking wordt alleen gelet op de volgende grootheden:

Absorptiemiddel en totale pompenergie voor de waskringloop(en). Bovendien wordt nog afzonderlijk gelet op het indampen van de stroom afvalwater.

8400744

Basische gegevens om de bedrijfsmiddelkosten te berekenen.

Toegevoerde gasstroom

Hoeveelheid rookgas $G = 10^6 \text{ Nm}^3/\text{h}$

SO_2 -conc. = 3 g/Nm^3

5 SO_2 -conc. = $3000 \text{ kg/h} \hat{=} 46,88 \text{ kmol/h}$

HCl -conc. = $0,2 \text{ g/Nm}^3$

HCl -conc. = $200 \text{ kg/h} \hat{=} 5,49 \text{ kmol/h}$

Prijs

1000 kg kalksteen $\hat{=} 30,60 \text{ DM}$; $1 \text{ kmol} \hat{=} 3,06 \text{ DM}$

10 1000 kg kalkhydraat $\hat{=} 142 \text{ DM}$; $1 \text{ kmol} \hat{=} 10,52 \text{ DM}$

V_1 = door kalksteen geabsorbeerde hoeveelheid SO_2/SO_2 in rookgas

V_2 = door kalkhydraat geabsorbeerde hoeveelheid SO_2/SO_2 in rookgas

Kosten voor kalksteen = $V_1 \times 46,88 \times 3,06 = \underline{V_1 \times 143,45}$

Kosten voor kalkhydraat = $V_2 \times 46,88 \times 10,52 = \underline{V_2 \times 493,18}$

15 Stroomkosten: $1 \text{ kW} = 0,11 \text{ DM}$

Stoomkosten: $1 \text{ ton stoom} = 25 \text{ DM}$

Pompvermogen voor waskringlopen

gemiddelde opvoerhoogte = 23 m $Q = 1,25 \text{ kg/l}$

$\Delta p = 4600 \text{ kPa}$ voor $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ $\hat{=} 167 \text{ kW}$

20 Stroomkosten als functie van L/G

(L/G = liters wasvloeistof per Nm^3 rookgas)

Stroom wasvloeistof = $10^{-3} \times G \times L/G$ ($G = 10^6 \text{ Nm}^3/\text{h}$)
 $= 10^3 \times L/G [\text{m}^3/\text{h}]$

Stroomkosten = $L/G \times 167 \times 0,11 = \underline{L/G \times 18,37 \text{ DM/h}}$

25 Verdamping van stroom afvalwater

af te voeren hoeveelheid $\text{HCl} = 200 \text{ kg/h} = 194,5 \text{ kg Cl}$

8400744

$$\text{CaCl}_2\text{-conc. [kg/m}^3\text{]} = \text{Gew.\% CaCl}_2 \times 10$$

$$\text{Cl-conc. [kg/m}^3\text{]} \text{ in de suspensie} =$$

$$2 \times \text{Gew.\% CaCl}_2 \times 10 \times \frac{M_{\text{Cl}}}{M_{\text{CaCl}_2}} \quad (M = \text{Molgewicht})$$
$$= 2 \times \text{Gew.\% CaCl}_2 \times 10 \times 35,45/111 = \text{Gew. CaCl}_2 \times 6,39 \text{ [kg]}$$

5 $\text{Stroom afvalwater} = 194,5 (\text{Gew.\% CaCl}_2 \times 6,39) \text{ [m}^3/\text{h]}$

$$\text{Kosten voor indampen} = \text{stroom} \times 25$$

$$= \frac{761}{\text{Gew.\% CaCl}_2}$$

Resultaten.

10 De bedrijfskosten en een aantal andere gegevens zijn samengevat in tabel A. De kosten zijn opgegeven in DM/h. De indices 1 en 2 hebben betrekking op de waskringlopen. Wanneer uitsluitend wordt gewerkt met calciumhydroxyde wordt de index 1 gebruikt.

15 De ontzwavelingsgraad η 2 voor de tweede waskringloop wordt berekend op de hoeveelheid SO_2 die de tweede wasser binnentreedt.

8400744

8400744

TABEL A

Geval	1	2	3	4
(L/G) 1	7.	7	7	9
(L/G) 2	-	1,5	-	2,5
(L/G) ges.	7	8,5	7	11,5
Totale stroom wasvloeistof [m ³ /h]	7000	8500	7000	11500
η 1 %	98	85	98	75
η 2 %	-	90	-	92
η ges.	98	98,5	98	98
Stroom afvalwater [m ³ /h]	5,1	5,1	1,7	1,7
Kosten voor kalksteen	-	122	-	108
Kosten voor kalkhydraat	483	67	483	113
Kosten voor waterpomp	129	156	129	211
Kosten voor indampen	127	127	42	42
Totale kosten zonder indampen	612	345	612	432
Totale kosten met indampen	739	472	654	474

C O N C L U S I E S

=====

1. Werkwijze om HCl en SO₂ te verwijderen uit rookgassen met behulp van calciumcarbonaat en calciumhydroxyde met het kenmerk, dat HCl en SO₂ worden verwijderd door absorptie in twee gaswastappen, waarbij in de eerste wastrap als wasvloeistof gesuspendeerd calciumcarbonaat
5 wordt toegepast en in de tweede wastrap als wasvloeistof gesuspendeerd calciumhydroxyde wordt toegepast.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de concentratie en de hoeveelheid wasvloeistof in de eerste wastrap zo worden gekozen, dat in die eerste wastrap praktisch alle HCl en 60-90% van het
10 SO₂ wordt verwijderd.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 en 2, met het kenmerk, dat de eerste wastrap en de tweede wastrap ieder een wasvloeistofkringloop omvatten, terwijl uit de tweede kringloop een overmaat oplossing onder in de eerste wastrap wordt gevoerd en tegelijk een zuurstofdrager, bij
15 voorkeur lucht, in de eerste wastrap wordt toegevoerd om calciumsulfiet te oxyderen tot calciumsulfaat.
4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat uit de eerste kringloop een overmaat oplossing wordt afgevoerd en gefiltreerd, terwijl het filtraat wordt verdeeld over beide kringlopen.

8400744

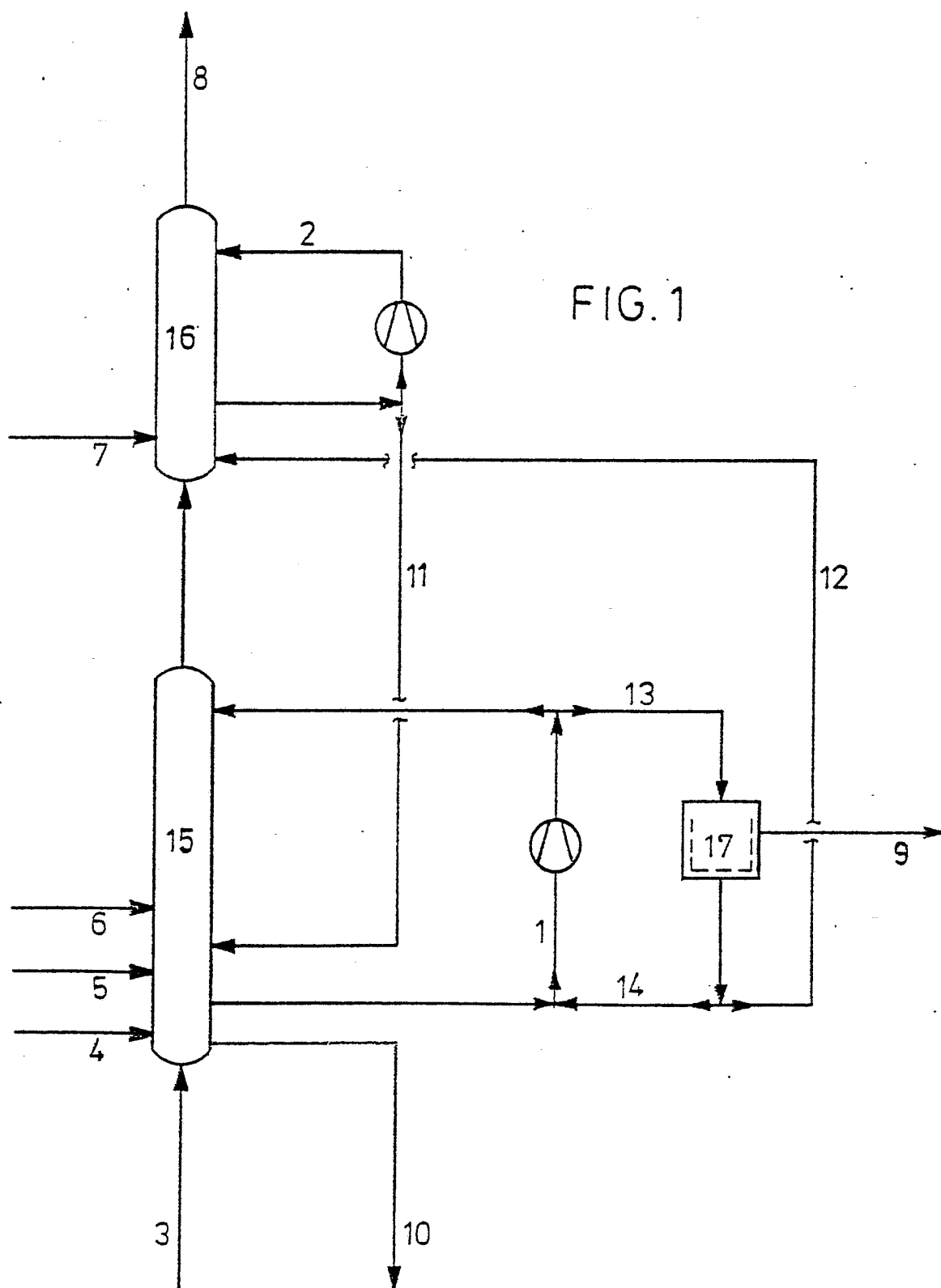


FIG. 1

8400744