Octrooiraad

(12) A **Terinzagelegging** (11) **8503082**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor het verwijderen van gasvormige zwavelverbindingen, zoals zwaveldioxyde, uit de verbrandingsgassen van een oven.**

(51) Int.Cl⁴.: B01D 53/00, C01F 11/46, C01F 5/40.

(71) Aanvrager: Oy Tampella AB te Tampere, Finland.

(74) Gem.: Ir. J.A. van der Veken c.s.
OCTROOI- EN MERKENBUREAU VAN EXTER
Willem Witsenplein 3-4
2596 BK 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8503082.

(22) Ingediend 8 november 1985.

(32) Voorrang vanaf 9 november 1984, 24 april 1985.

(33) Land van voorrang: Finland (FI).

(31) Nummers van de voorrangsaanvragen: 844411 , 851622 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 2 juni 1986.

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

Korte aanduiding: Werkwijze voor het verwijderen van gasvormige zwavelverbindingen, zoals zwaveldioxyde, uit de verbrandingsgassen van een oven

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van gasvormige zwavelverbindingen, zoals zwaveldioxyde, uit de verbrandingsgassen van een oven die zwavel-bevattende brandstof, kolen of olie verbrandt.

Het is bekend om het zwaveldioxydegehalte van de verbrandingsgassen van een oven te verminderen door calciumoxyde, calciumcarbonaat of een andere alkalische verbinding in de verbrandingskamer van de oven toe te voegen. In een oven met een gefluïdiseerd bed waarin het bed circuleert is het mogelijk om met behulp van een calciumtoevoeging het zwaveldioxydegehalte van de verbrandingsgassen met zo veel als 90% te verminderen wanneer de oven in het temperatuurgebied dat optimaal is voor de chemische reacties, te weten 800-1000°C functioneert. Het op die manier geabsorbeerde zwaveldioxyde verlaat de oven in de vorm van gips, tezamen met de vliegas.

In andere ovens, waarin het noodzakelijk is om temperaturen toe te passen die hoger zijn dan de hierboven genoemde en waarin de retentie van de toevoeging kort is als gevolg van de aard van de verbranding, wordt verwacht dat de vermindering van het zwaveldioxydegehalte van de verbrandingsgassen aanzienlijk lager blijft, ongeveer 50% of minder, en daarom is deze werkwijze voor dergelijke ovens niet op industriële schaal toegepast.

Anderzijds is het bekend dat het zwaveldioxydegehalte van verbrandingsgassen verminderd kan worden door verschillende absorptiewerkwijzen buiten de oven. Eén van dergelijke werkwijzen die op zich bekend is, is de zogenaamde sproei- of half droge werkwijze, waarin het verbrandingsgas dat de oven verlaat in een aparte reactor wordt gevoerd, waarin een waterige brij van calciumhydroxyde in de vorm van kleine druppeltjes door specifieke sproeiers wordt gesproeid. De reactor is typisch een tamelijk groot vat, waarin men de snelheid van de verbrandingsgassen laat verminderen en waarbij de waterige brij van boven naar beneden wordt gesproeid, vanaf het bovengedeelte van het vat. De temperatuur van de reactor is op dat moment 50-80°C, en de regeling van het sproeien van de waterige brij van calciumhydroxyde is uitermate belangrijk, aangezien druppels die te groot zijn als vloeistof op de bodem van de reactor zullen blijven. De viscositeit

van de waterige brij van calciumhydroxyde dient op een dusdanig niveau gehandhaafd te worden dat de warmte-inhoud van de verbrandingsgassen het water dat de reactor binnenkomt, zou verdampen, zodat het adsorptieprodukt in de vorm van een droog poeder gewonnen kan worden. Met deze werkwijze is het mogelijk om wel 90% van het zwaveldioxyde te verwijderen. De nadelen van deze werkwijze omvatten de neiging van de sproeier om verstopt te raken, een extra bereidings- en afmeetinrichting voor de waterige brij van calciumhydroxyde, wat de investeringskosten verhoogt en problemen bij het regelen van de druppelafmeting gedurende het sproeien.

De onderhavige uitvinding heeft ten doel om een werkwijze voor het verwijderen van gasvormige zwavelverbindingen, zoals zwaveldioxyde, uit de verbrandingsgassen van een oven te verschaffen, bij welke werkwijze de gasvormige zwavelverbindingen in vaste zwavelverbindingen kunnen worden omgezet die gemakkelijk uit de gassen kunnen worden afgescheiden en daardoor effektief uit de verbrandingsgassen van een oven, op een eenvoudige en economische manier, verwijderd kunnen worden.

De belangrijkste kenmerkende eigenschappen van de uitvinding worden in de begeleidende conclusies gegeven.

In de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, worden een stof die reageert met gasvormige zwavelverbindingen, en in het bijzonder met zwaveldioxyde, en water afzonderlijk in het proces toegevoerd, waarbij de problemen van bereiden, behandelen en toevoeren van een brij vermeden worden, op de volgende manier:

a) een poedervormig alkalimetaaloxyde en/of aardalkalimetaaloxyde en/of een respectievelijke verbinding die in de oven in een oxyde wordt omgezet, zoals carbonaat, wordt in de oven gebracht in aanvulling op het te verbranden zwavelhoudend materiaal en een zuurstof bevattend gas, ofwel genoemd oxydepoeder wordt gebracht in de zwaveldioxyde bevattende verbrandingsgassen die de oven verlaten,

b) water en/of stoom worden afzonderlijk in de oven en/of in de verbrandingsgassen gesproeid om het oxyde om te zetten in een hydroxyde dat met het zwaveldioxyde reageert en tenslotte

c) een vaste stof die het alkalimetaal- en/of aardalkalimetaalsulfaat, en mogelijk sulfiet bevat, en dat verkregen is als reactieprodukt, wordt afgescheiden uit de gassen

De grondgedachte van de uitvinding is derhalve dat de calcium- en mag-

nesiumoxyden die inactief zijn uit het oogpunt van verwijdering van zwaveldioxyde slechts in situ worden geactiveerd in de verbrandingsgassen door middel van water en/of stoom, waarbij zij worden omgezet in de respectievelijke hydroxyden die met zwaveldioxyde reageren, onder vorming van een vast sulfaat/sulfietmengsel dat daarna effektief, met behulp van fysische scheidingsmethoden uit de verbrandingsgassen verwijderd kan worden.

Een poedervormig oxyde en/of carbonaat wordt in de verbrandingskamer van de oven gebracht, in overeenstemming met het zwavelgehalte van de brandstof, op zodanige wijze dat de hoeveelheid alkali en/of aardalkalimetalen ten minste de hoeveelheid bedraagt die overeenkomt met de hoeveelheid zwavel in de moleculaire verhouding volgens de reactievergelijking, maar bij voorkeur groter dan de hoeveelheid die voor de reactie vereist is. Door het afzonderlijk toevoeren van het oxyde en/of carbonaat in de vorm van een poeder in de verbrandingskamer, of het oxyde direkt in de verbrandingsgasleidingen, behoeft het niet in de vorm van een brij door sproeiers toegevoerd te worden, waarbij verstopping van de sproeiers en het gebruik van extra bereidings- en toevoerinrichtingen voor de waterige brij worden vermeden. Daarentegen is de toevoer van water en stoom door de sproeiers ongecompliceerd en gemakkelijk.

De toevoer van water of stoom in de verbrandingsgassen wordt in de praktijk uitgevoerd bij een temperatuur van 50-800°C, bij voorkeur in het temperatuurgebied 90-200°C. Wanneer gewenst wordt om het absorptieprodukt in hoofdzaak in de vorm van een droog poeder te winnen, wordt water slechts in een zodanige hoeveelheid gebruikt dat de thermische energie en de reactiewarmte van de verbrandingsgassen voldoende zijn om dit te verdampen, ofwel wordt een kleine hoeveelheid energie van buiten het systeem gebruikt in aanvulling op de reactiewarmte.

De uitvinding zal hierna meer in detail worden beschreven met behulp van de begeleidende tekening, die schetsmatig een inrichting, die geschikt is voor het uitvoeren van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, weergeeft.

In de tekening wordt de oven in zijn algemeenheid aangegeven met verwijzingscijfer 1. Een te verbranden zwavel bevattende brandstof 4, gewoonlijk voorverwarmd, een zuurstof bevattend gas 5, en calcium en/of magnesiumoxyde 6' en/of carbonaat 6, bij voorkeur in overmaat ten opzichte van de hoeveelheid zwaveldioxydegas die in de verbrandingskamer gevormd wordt,

worden in de verbrandingskamer van de oven 1 toegevoerd. Met de uitdrukking "in overmaat" wordt in dit verband bedoeld dat de hoeveelheid calcium, magnesium of calcium en magnesium die aanwezig zijn in het calcium en/of magnesium en/of carbonaat groter zijn dan ze volgens de reactievergelijking in theorie benodigd zouden zijn om met alle zwavel dat in de verbrandingskamer wordt toegevoerd te reageren.

Het carbonaat dat in de oven wordt toegevoerd wordt in de verbrandingskamer afgebroken tot oxyde en kooldioxyde. Het oxyde kan op haar beurt reageren met zwaveldioxyde, onder vorming van, in eerste instantie, sulfiet en daarna, bij oxydatie, sulfaat. Als gevolg van de korte retentietijd in de oven, heeft slechts een gedeelte van het oxyde de gelegenheid om met het zwaveldioxyde, bij een temperatuur die voldoende hoog is voor de reactie, te reageren en om deze reden verlaten calciumoxyde en/of magnesiumoxyde bevattende verbrandingsgassen 8, die verbrandingsresidu en ook ongeabsorbeerd zwaveldioxyde bevatten, de verbrandingskamer van de oven door de verbrandingsgasleiding 7. Daarenboven of desgewenst kan poedervormig oxyde 6' direkt in de verbrandingsgasleiding 7 of in een volgende reactor 2 worden toegevoerd.

In de praktijk is de temperatuur van de verbrandingsgassen 8 zo laag dat de reactie tussen het calcium en/of magnesiumoxyde en zwaveldioxyde betrekkelijk gering is, de oxyden kunnen onder deze omstandigheden als betrekkelijk inactief in termen van zwavelverwijdering beschouwd worden. De verbrandingsgassen 8 kunnen echter in de warmtewisselaar 12 worden gebruikt om de lucht 5 die in de oven 1 wordt gebracht te verwarmen.

De calcium en/of magnesiumoxyde dragende en zwaveldioxyde bevattende verbrandingsgassen 8 die uit de verbrandingskamer van de oven komen worden daarna in een reactor geleid, die in het algemeen is aangegeven met verwijzingscijfer 2. Om het calcium en/of magnesium te activeren wordt water 9 of stoom in de verbrandingsgassen in reactor 2 gesproeid, en dit water of stoom reageert met het calcium en/of magnesiumoxyde, onder vorming van de respectievelijke hydroxyden. Het hydroxyde reageert op zijn beurt met het resterende zwaveldioxyde in de verbrandingsgassen 8, onder vorming van het respectievelijke sulfiet, dat, in aanwezigheid van zuurstof ten minste gedeeltelijk verder oxydeert tot het respectievelijke sulfaat.

De hoeveelheid water 9 die in de reactor 2 wordt gevoerd, wordt op een zodanige lage waarde ingesteld dat de warmte van de verbrandingsgassen 8

voldoende is om het water dat in de reactor 2 wordt toegevoerd te verdampen. Daarop kan het droge, vliegasachtige reactieprodukt verwijderd worden, op dezelfde manier als de andere vliegas, in een gebruikelijke vliegasafscheider 3, vanwaar de verbrandingsgassen 11 in de schoorsteen 13 worden gevoerd, en de afgescheiden vliegas 12 en reactieprodukt worden voor mogelijke verdere behandeling verder geleid.

De volgorde waarin water of stoom en het poedervormige oxyde worden toegevoegd is op geen enkele wijze kritisch. Zo kunnen bijvoorbeeld het water of stoom in de oven worden toegevoerd en het poedervormige oxyde pas op een plaats volgend op de oven, hetzij in de verbrandingsgasleiding of in de volgende reactor. De aanvullende voordelen van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvatten ook het feit dat de werkwijze kan worden toegepast op een oven die van elke soort brander, voorzien is. De afmeting van de oven is geen beperkende factor, en het is niet nodig om het calcium en/of magnesiumoxyde in de verbrandingskamer te laten circuleren, waarbij het kostbare circulerend bed mogelijkheid met de gecompliceerde recirculeringsinrichtingen en tegelijkertijd de enorme stofoverlast, wat een nadeel is van het recirculerend-bed mogelijkheid als gevolg van zijn werkingsprincipe, alsmede de stofafscheiding worden vermeden. In vergelijking met het bekende sproeiproces is voorts het sproeien van water of stoom in de reactor 2 aanzienlijk minder gecompliceerd en gemakkelijker toe te passen dan gebruik van een brij die de uitstroomopeningen verstopt en moeilijk te mengen is. Een bijkomend voordeel is dat het carbonaat economisch in de verbrandingskamer van de oven zelf verbrand kan worden.

De uitvinding zal hierna meer in detail worden beschreven met behulp van voorbeelden.

Voorbeeld 1

Kolen met een zwavelgehalte van 1,4% worden met een snelheid van 70 ton/uur in een poederkooloven gevoerd met een warmte-opbrengst van 600 MW, waarbij de oven op volle capaciteit werkt. Een overmaat verbrandingslucht wordt toegevoerd zodat het zuurstofgehalte van de verbrandingsgassen 4% is. Calcium, dat bijvoorbeeld calciumcarbonaat, dolomiet of calciumoxyde kan zijn, wordt aan de oven toegevoegd. Bijvoorbeeld wordt calciumcarbonaat met een calciumcarbonaatgehalte van 90% aan de oven toegevoegd bij een bepaalde veranderende verhouding tot de hoeveelheid zwavel die de oven in de brandstof binnenkomt. De theoretische equivalente hoeveelheid is ongeveer

3,4 ton/uur calciumcarbonaat.

Het calciumcarbonaat ontleedt volgens

(1) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

in de oven bij hoge temperatuur tot calciumoxyde en kooldioxyde, die de oven tezamen met de verbrandingsgassen verlaten. Een deel van het calciumoxyde in de oven reageert met de zwaveloxyden die in de verbrandingsgassen aanwezig zijn, onder vorming van calciumsulfaat of calciumsulfiet.

(2) $CaO + SO_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CaSO_4$

of

$CaO + SO_2 \longrightarrow CaSO_3$

$CaSO_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CaSO_4$

Water en/of stoom worden in de verbrandingsgassen gesproeid, hetzij in de oven of in de verbrandingsgasleiding, of in een aparte reactor die volgt op de verbrandingsgasleiding.

In termen van energie-economie is het uiterst economisch om het vochtgehalte van de verbrandingsgassen te verhogen door water in een aparte reactor erin te sproeien, op een punt volgend op alle warmtewinoppervlakken.

Het verhoogde vochtgehalte van de verbrandingsgassen maakt het mogelijk dat er zich in de oven uit het niet gereageerde calciumoxyde een hoog reactief calciumhydroxyde vormt.

(3) $Cao + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$

$Ca(OH)_2 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + H_2O$

dat snel reageert met de zwaveloxyden die zich in de verbrandingsgassen bevinden. Hoe hoger het vochtgehalte van de verbrandingsgassen bij hun uitstromen is, des te effektiever het zwaveldioxyde uit de verbrandingsgassen wordt verwijderd. In termen van energie-economie is het echter voordelig om op een zodanige wijze te werken dat de warmte die in de chemische reacties wordt afgegeven voldoende is om de toegevoegde hoeveelheid water te verdampen. Wanneer het wenselijk is om de eindtemperatuur van de verbrandingsgassen te verhogen, wordt dit hetzij door gebruik van warmte van buiten-

af of door middel van een warme verbrandingsgasstroom uitgevoerd.

Het is essentieel dat de in de reactiezone komende verbinding, afgeleid van calciumcarbonaat of dolomiet, de vorm van het oxyde heeft.

De resultaten worden in de hierna volgende tabel weergegeven, die in procenten aangeeft hoeveel zwaveldioxyde uit de verbrandingsgassen werd verwijderd wanneer variërende hoeveelheden calciumcarbonaat volgens de onderhavige uitvinding in de oven werden toegevoerd, waarbij de hoeveelheden calciumcarbonaat zijn weergegeven als de moleculaire verhoudingen van het calciumgehalte van het poedervormige calciumcarbonaat tot het zwavelgehalte van de in de oven toegevoerde brandstof. De temperaturen van de verbrandingsgassen werden op een punt dat direkt voorafgaand aan het toevoerpunt van het water of de stoom ligt gemeten, behalve bij 800°C, bij welke temperatuur het water of stoom direkt in de oven werd toegevoegd.

TABEL 1

Ca/S	Verbrandingsgas temperatuur$_S$ [B]	Verbrandingsgas temperatuur$_w$	SO_2 vermindering
0,48	800°C [A]	108°C	42%
0,52	50°C	65°C	56%
1,52	202°C	74°C	77%
1,56	90°C	68°C	82%
2,20	200°C	72°C	87%
2,22	120°C	62°C	96%
2,3	110°C	68°C	93%
2,5	90°C	66°C	97%
4,1	300°C	110°C	72%
4,0	120°C	68°C	98%

A) water of stoom in de oven toegevoegd

B) op een punt direkt voorafgaand aan het toevoerpunt van water.

Voorbeeld 2

Dolomiet dat 45% calciumcarbonaat ($CaCO_3$), 45% magnesiumcarbonaat ($MgCO_3$) en 10% verontreinigingen bevatte werd in een poederkooloven volgens voorbeeld 1 toegevoerd, onder gebruikmaking van dezelfde werkomstandigheden. Op basis van equivalentie is de hoeveelheid dolomiet die nodig is

in verhouding tot de toegevoerde hoeveelheid zwavel ongeveer 6,8 ton/uur.

De calcium- en magnesiumcarbonaten die zich in het dolomiet bevinden worden in de oven afgebroken tot calciumoxyde, magnesiumoxyde en kooldioxyde, dat de oven tezamen met de verbrandingsgassen verlaat. Een deel van de oxyden in de oven reageert met de in de verbrandingsgassen aanwezige zwaveloxyden, onder vorming van sulfaat of sulfiet.

Water en/of stoom worden in de verbrandingsgassen gesproeid, hetzij in de oven of de verbrandingsgasleiding of in een aparte reactor die op een punt volgend op de schoorsteenleiding is gelegen, waarna de oxyden die in de oven niet hebben gereageerd, als gevolg van het toegenomen vochtgehalte, hydroxyden kunnen vormen. Het hydroxyde reageert op zijn beurt met de in de verbrandingsgassen aanwezige zwaveloxyden, onder vorming van een poedervormig reactieprodukt.

Wanneer dolomiet wordt gebruikt, reageert het zeer reactieve calciumhydroxyde voordat het langzamer magnesiumhydroxyde reageert dat, wanneer de calciumhoeveelheid voldoende is, nagenoeg in niet gereageerde vorm door de reactor gaat. Door het de werkwijze te ontwerpen om slechts te verlopen op basis van het in het dolomiet aanwezige calcium, wordt tot de equivalente hoeveelheid die hierboven is aangegeven gekomen. Wanneer de moleculaire verhouding van calcium tot zwavel ten minste 1 bedraagt, zijn de resultaten van de werkwijze in hoofdzaak overeenstemmend met de overeenkomstige waarden in tabel 1.

Voorbeeld 3

Calciumoxyde dat 10% verontreinigingen bevat wordt in de oven volgens voorbeeld 1 geleid, onder toepassing van de overeenkomstige werkwaarden. In termen van de reactie, is de theoretische equivalente hoeveelheid calciumoxyde in verhouding tot de zwavelhoeveelheid die de oven in de brandstof binnenkomt ongeveer 1,9 ton/uur.

Een gedeelte van het calciumoxyde reageert in de oven met de in de verbrandingsgassen aanwezige zwaveloxyden, onder vorming van calciumsulfaat of sulfiet.

Water en/of stoom wordt in de verbrandingsgassen gesproeid, hetzij in de oven of in de verbrandingsgasleiding, of in een aparte reactor die op een punt na de verbrandingsgasleiding is opgesteld.

Als gevolg van de toename van de vochthoeveelheid, vormt calciumoxyde hoog reactief calciumhydroxyde, dat snel met de zich nog in de verbrandings-

gassen aanwezige zwaveloxyden reageert. Hoe hoger het vochtgehalte van de verbrandingsgassen bij uitstromen is, des te effektiever het zwaveldioxyde uit de verbrandingsgassen wordt verwijderd. In termen van energie-economie is het echter voordelig om op een zodanige manier te werken dat de bij de chemische reactie afgegeven warmte voldoende is om de toegevoegde waterhoeveelheid te verdampen.

Wanneer het ingevoerde calcium, in de vorm van calciumoxyde, wordt berekend als moleculaire verhouding ten opzichte van zwavel, zijn de resultaten in overeenstemming met die welke zijn aangegeven in tabel 1 van voorbeeld 1.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de verwijdering van gasvormige zwavelverbindingen, zoals zwaveldioxyde, uit de verbrandingsgassen van een oven m e t h e t k e n m e r k dat

a) een poedervormig alkalimetaaloxyde en/of aardalkalimetaaloxyde en/of een respectievelijke verbinding die in de oven in een oxyde wordt omgezet, zoals carbonaat (6), wordt in de oven gebracht in aanvulling op het te verbranden zwavelhoudend materiaal (4) en een zuurstof bevattend gas (5), ofwel genoemd oxydepoeder (6') wordt gebracht in de zwaveldioxyde bevattende verbrandingsgassen (8) die de oven verlaten,

b) water (9) en/of stoom worden afzonderlijk (2) in de oven (1) en/of in de verbrandingsgassen (8) gesproeid om het oxyde om te zetten in een hydroxyde dat met het zwaveldioxyde reageert en tenslotte

c) een vaste stof (12) die het alkalimetaal- en/of aardalkalimetaalsulfaat, en mogelijk sulfiet bevat, en dat verkregen is als reactieprodukt, wordt afgescheiden (3) uit de gassen (11).

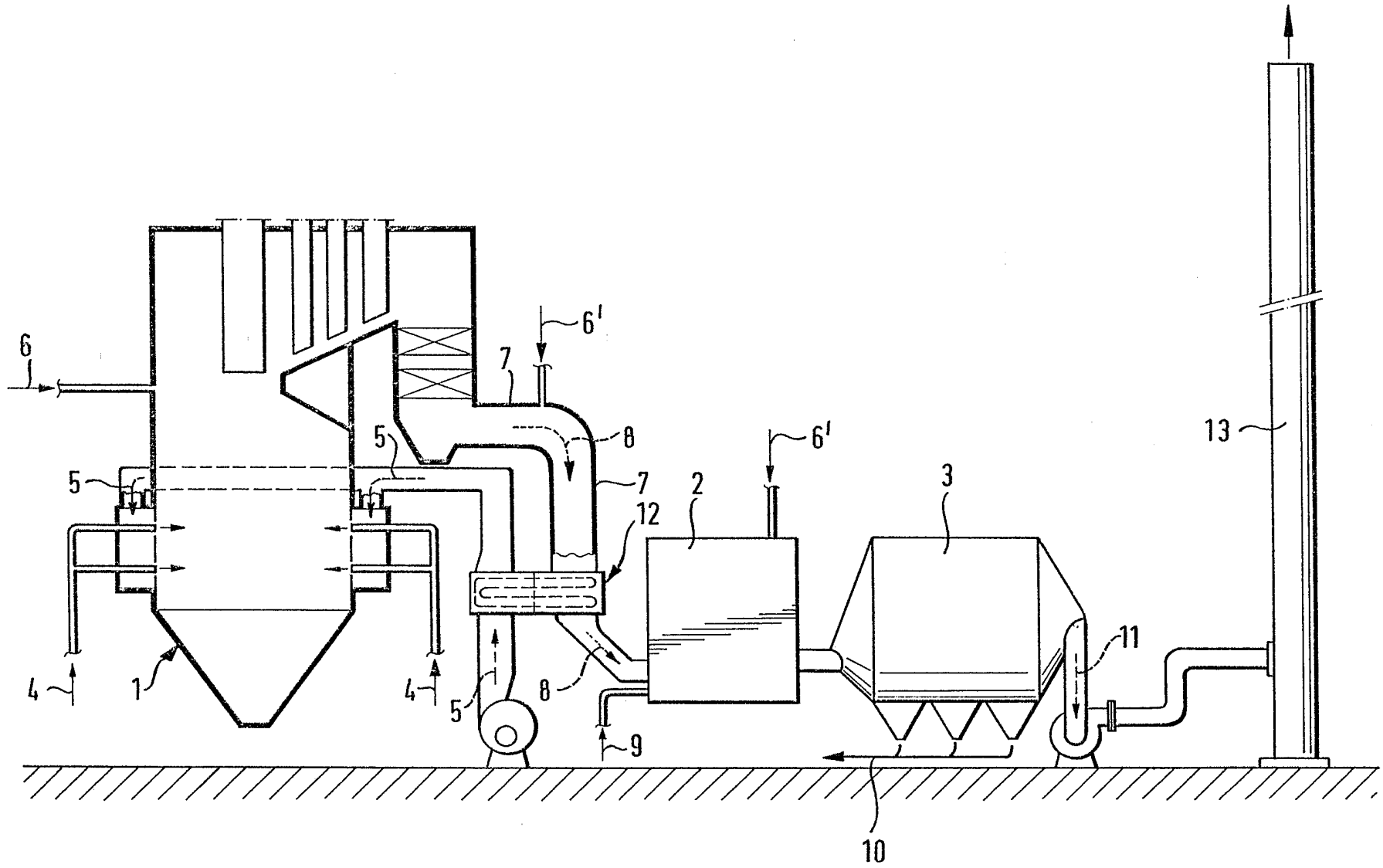
2. Werkwijze volgens conclusie 1 m e t h e t k e n m e r k dat genoemde poedervormige verbinding (6, 6') in overmaat wordt toegevoerd ten opzichte van het in de verbrandingsgassen aanwezige zwavel.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2 m e t h e t k e n m e r k dat het sproeien van het water (9) en/of stoom wordt uitgevoerd terwijl de temperatuur van de verbrandingsgassen (8) 50-800°C, en bij voorkeur 90-200°C is.

4. Werkwijze volgens één of meer van de conclusies 1-3 m e t h e t k e n m e r k dat water (9) in de verbrandingsgassen (8) wordt gesproeid ten hoogste in een zodanige hoeveelheid als door de thermische energie die door de verbrandingsgassen en de reacties wordt gevormd, kan worden verdampt.

5. Werkwijze volgens één of meer van de conclusies 1-3 m e t h e t k e n m e r k dat een kleine hoeveelheid extra energie van buitenaf in de reactor wordt gebracht voordat de verbrandingsgassen naar de afscheiding van vaste stoffen worden gevoerd.

6. Werkwijze volgens één of meer van de voorgaande conclusies m e t h e t k e n m e r k dat de toegevoerde poedervormige verbinding calciumcarbonaat, calciummagnesiumcarbonaat en/of de respectievelijke oxyden zijn.


6
6'
7
8
5
5
7
6'
2
3
13
12
4
1
4
5
8
11
9
10