

Désulfuration des gaz par voie sèche en lit fluidisé de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou de CaO

par Gh. Van Houte *, J.-Cl. Maon **, Ph. Dumont **, B. Delmon *.

(* Groupe de physico-chimie minérale et de catalyse, Place Croix du Sud 1, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique et ** Carrières et Fours à Chaux Dumont-Wautier, 4134 Hermalle-sous-Huy, Belgique).



Gh. Van Houte

Des essais industriels ont été réalisés à haute température (procédé d'injection de poudres calciques dans la flamme). Mais dans ce cas, les rendements sont à peine plus élevés, à cause de la surcuisson des réactifs injectés dans la flamme. Ce procédé est en voie d'abandon.

Un brevet a été déposé (1) dont l'application a permis d'obtenir en laboratoire des résultats fort encourageants, notamment une amélioration très sensible du rendement et de la vitesse de transformation du solide en CaSO_4 à température modérément élevée.

La désulfuration des gaz industriels par voie sèche, et, en particulier, le procédé d'absorption des oxydes de soufre par des composés de calcium, semble partiellement abandonnée. Ce fait est dû principalement aux faibles vitesses de réactions et aux faibles rendements de transformation en CaSO_4 obtenus dans le cas de ces solides à des températures modérément élevées (500 à 700 °C). A 700 °C, par exemple, la chaux vive CaO se transforme à raison de 25 % en CaSO_4 et le calcaire CaCO_3 jusqu'à 20 % seulement. Au-delà de ce taux de fixation, la réaction se trouve pratiquement bloquée.



J.-Cl. Maon



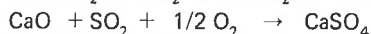
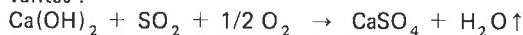
Ph. Dumont



B. Delmon

Le principe d'application du brevet est simple : il s'agit d'ajouter à la chaux ou au calcaire un additif minéral peu coûteux en relativement faible quantité (par exemple 2 % en poids). L'objet du présent article est d'indiquer dans quelle mesure les résultats de laboratoire sont transposables à des essais à plus grande échelle, en vue d'une éventuelle industrialisation. Une des voies d'application possibles consiste à mettre en œuvre l'absorbant sous forme d'un lit fluidisé traversé par les gaz à désulfurer. L'article traite de l'étude de la réaction en lit fluidisé de chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entre 400 et 700 °C et de chaux vive CaO entre 500 et 800 °C. L'absorption de SO_2 et

O₂ par le lit d'absorbant a lieu suivant les réactions globales suivantes :



Une autre publication traite de la réaction en lit fluidisé de CaCO₃ entre 600 et 900 °C (2).

I. Techniques expérimentales

I. 1. Réacteur à lit fluidisé

Le réacteur à lit fluidisé est monté dans un four vertical (Bouvier) avec contrôle automatique de la température. Il consiste en un tube d'acier réfractaire rempli sur la moitié de sa hauteur par des concassés d'alumine frittée. Ces concassés assurent le mélange et le préchauffage des gaz introduits par le bas. La fluidisation de la poudre réactive déposée sur une toile de fluidisation est assurée par le passage du gaz à une vitesse voisine de 1 m/sec. Le schéma de l'appareil est présenté à la figure 1.

Tableau 1

	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ dopé	CaO	CaO dopé
Ca(OH) ₂ disponible	91,2 %	90 %	—	—
CaO disponible	—	—	93,3 %	88 %
<i>Granulométrie :</i>				
Refus à 32 µ	37 %	72,5 %	41 %	41,2 %
45	28 %	52 %	35 %	—
63	19,5 %	44,5 %	26 %	25 %
90	11,5 %	37,5 %	17 %	15,3 %
150	4 %	25 %	6 %	6,5 %
250	1 %	17 %	0,9 %	1 %
500	0 %	8,5 %	0 %	0 %

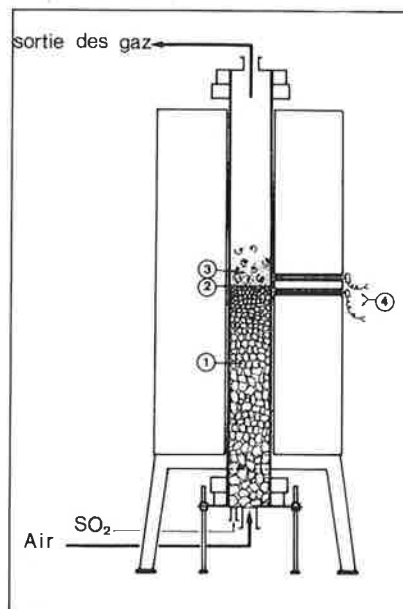


Figure 1. Réacteur à lit fluidisé

1. Concassés d'alumine frittée

2. Toile de fluidisation

3. Absorbant en fluidisation

4. Thermocouples de contrôle et régulation de la température.

Tableau 2. Conditions opératoires des divers essais

Réactif solide = Ca(OH) ₂ pur ou dopé (CaCl ₂)							
But des essais	Figure	Quantité d'échantillon	Température (°C)	Débit d'air (l/min)	Débit de SO ₂ (l/min = % volume)	Durée	Temps de contact
1. Mesure de l'influence de l'additif sur le rendement en CaSO ₄ à différ. tempér.	2	50 g	400 500 600 700	25 l/min.	1 l/min = 4 %	30 min.	env. 1/5 sec.
2. Mesure des courbes cinétiques (a)	3 4	74	500 600	25	0,56 = 2,24 %	60 min.	env. 1/5 sec.
Réactif solide = CaO pur ou dopé (CaCl ₂)							
1. Mesure de l'influence de l'additif sur le rendement en CaSO ₄ à différ. tempér.	5	56	500 600 700 800	25	0,7 = 2,8 %	60 min.	env. 1/5 sec.
2. Mesure des courbes cinétiques (a)	6 7 8	56	600 700 800	25	0,56 = 2,24 %	120 min.	env. 1/5 sec.
3. Mesure des vitesses initiales (b)	9	28	600 700 800	25	1,4 = 5,6 %	2 min.	env. 1/10 sec.

(a) A différents intervalles de temps, on prélève une petite quantité de produit solide.

L'analyse de ce dernier montre l'évolution de la réaction au cours du temps.

(b) Ces essais permettent de voir la capacité maximum d'absorption de SO₂ par le solide au début de la réaction. Afin d'assurer un bon contact entre le solide et le gaz, on agite la poudre dans le réacteur pendant toute la durée de l'essai.

I. 2. Les réactifs

I. 2. 1. Les réactifs gazeux

Le gaz à désulfurer est constitué d'un mélange d'air comprimé et de SO_2 pur en proportions différentes suivant les expériences. L'air comprimé est humidifié (2-3 % H_2O) par barbotage dans un vase d'eau avant son introduction dans le four.

I. 2. 2. Les échantillons solides

a) On a utilisé pour les essais des échantillons industriels dont les caractéristiques principales sont présentées au tableau 1.

b) Préparation des échantillons

Échantillons non dopés

● La chaux hydratée a été fabriquée au départ de chaux vive moulue commerciale, hydratée dans des conditions semblables à celles de la préparation industrielle (400 ml H_2O /600 g CaO).

● Le CaO est un échantillon commercial (0-2mm) rebroyé dans un broyeur à couteaux (Retsch).

Échantillons dopés

On ajoute à l'absorbant une quantité de CaCl_2 équivalente à 2 % molaire, c'est-à-dire 2,2 g de CaCl_2 pour 74,5 g de Ca(OH)_2 ou 56 g de CaO .

● Le dopage de la chaux hydratée par le CaCl_2 est réalisé en solubilisant l'additif dans l'eau d'hydratation même.

Ce procédé est commode à réaliser et assure une bonne répartition de l'additif sur les grains.

II. Résultats

II. 1. Réaction de Ca(OH)_2

II. 1. 1. Influence de l'additif sur le rendement en CaSO_4 à différentes températures.

Les résultats des essais présentés sur la figure 2 indiquent le taux de fixation, après 30 minutes ($\text{SO}_2 = 1$ l/min). A 400°C , l'additif n'exerce aucun effet favorable sur la réaction. A 500 et 600°C , le rendement en CaSO_4 est amélioré en présence d'additif. A 600°C , par exemple, il atteint 90 % au lieu de 68 % sans additif. A 700°C , le rendement de transformation du produit dopé est à peine plus élevé qu'à 600°C .

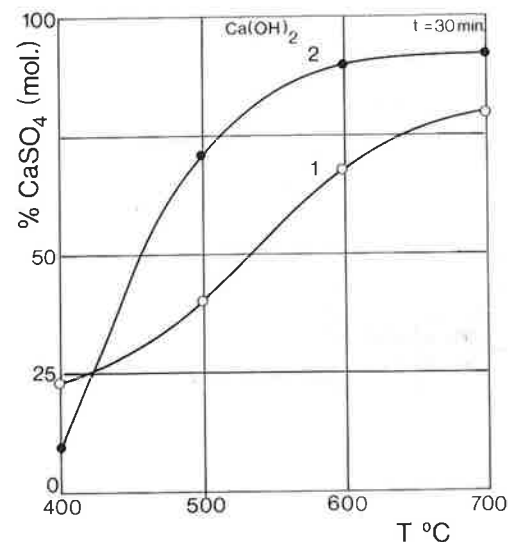


Figure 2. Ca(OH)_2 : Influence de la température sur le rendement en sulfatation

1. Ca(OH)_2 pur
2. Ca(OH)_2 dopé (2 % mol. CaCl_2).

II. 1. 2. Courbes cinétiques complètes

Les courbes cinétiques complètes à 500°C (Figure 3) montrent que l'influence de l'additif se marque avant tout sur la vitesse de transformation au début de la réaction. En effet, entre 0 et 25 % de transformation, par exemple, la vitesse de réaction est 2,5 fois plus élevée

● Afin de ne pas hydrater CaO lors du dopage, le réactif (CaO 0-2 mm) est mélangé à sec avec l'additif. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à couteaux Retsch.

I. 3. Analyse des produits

Les produits ont été analysés par les méthodes d'analyse chimique conventionnelle :

● Appareil de dosage du soufre, par décomposition du produit à haute température dans un four à induction.

● Attaque acide de l'échantillon et dosage gravimétrique du soufre.

● Fusion alcaline et dosage gravimétrique du soufre.

Les rendements en CaSO_4 sont donnés en pourcentage molaire. Il est tenu compte dans les résultats de la pureté des échantillons de départ, c'est-à-dire, de la teneur réelle en Ca(OH)_2 ou en CaO .

I. 4. Les essais (Tableau 2)

Différentes séries d'essais ont été réalisées. Selon le but recherché, les conditions opératoires étaient différentes. Les résultats seront présentés sous plusieurs formes, notamment sous forme de courbes cinétiques complètes (Figures 3, 4, 6, 7, 8), indiquant comment évolue la transformation du solide au cours du temps et jusqu'où il est possible de le transformer, ou sous forme de vitesses initiales en présence de quantités élevées de SO_2 (Figure 9) montrant la capacité maximum d'absorption du solide au début de la réaction.

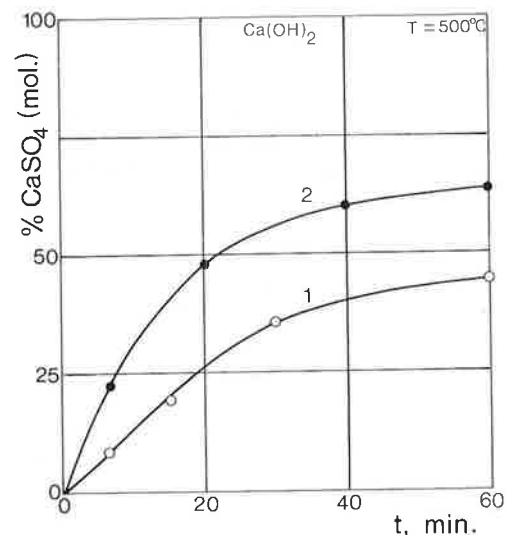


Figure 3. Ca(OH)_2 : Cinétiques de réaction à 500°C
1. Ca(OH)_2 pur
2. Ca(OH)_2 dopé

dans le cas du réactif dopé. La vitesse initiale dans ce dernier cas correspond à une désulfuration du mélange gazeux égale à 100 %.

Les courbes cinétiques à 600°C (Figure 4) montrent que la vitesse initiale est élevée dans les deux cas. Elle correspond d'ailleurs à 100 % de désulfuration du mélange gazeux. Mais avec le réactif dopé, cette vitesse se maintient jusqu'à 70 % de transformation au lieu de 25 % dans le cas du réactif pur.

II. 1. 3. Influence de l'humidité contenue dans le mélange gazeux

Lorsqu'au lieu de faire passer de l'air humide à travers le lit fluidisé, on fait passer de l'air sec, le rendement est, dans la plupart des cas, de 10 à 15 % moins élevé. Une fumée industrielle contient environ 5 % d'humidité.

II. 1. 4. Fluidisation de la chaux hydratée

La fluidisation de Ca(OH)_2 est possible à toutes les températures où ont eu lieu les essais. Il y a parfois quelques difficultés de mise en

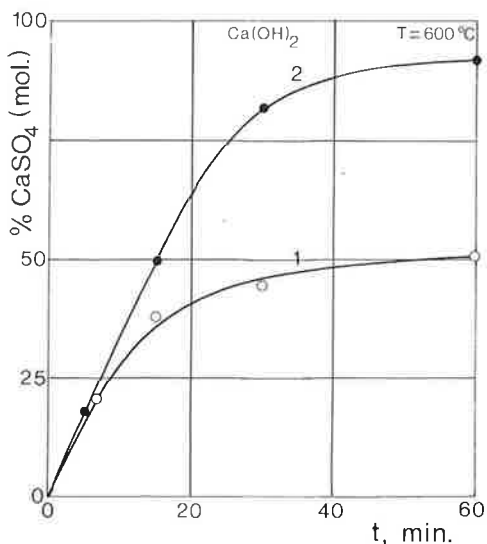


Figure 4. Ca(OH)_2 : Cinétiques de réaction à $600\text{ }^\circ\text{C}$
 1. Ca(OH)_2 pur
 2. Ca(OH)_2 dopé

route, mais dès la transformation partielle de Ca(OH)_2 en CaSO_4 , la fluidisation est aisée. En présence d'additif, la fluidisation est encore meilleure. Il faut cependant remarquer qu'au cours de sa transformation, le Ca(OH)_2 dopé tend à s'agglutiner et former de petits agrégats ($\pm 1\text{ mm}$).

II. 2. Réaction de CaO

II. 2. 1. Influence de l'additif sur le rendement en CaSO_4 à différentes températures.

La figure 5 montre que le rendement en sulfatation entre 500 et $800\text{ }^\circ\text{C}$ est très sensiblement amélioré grâce à l'adjonction d'additif

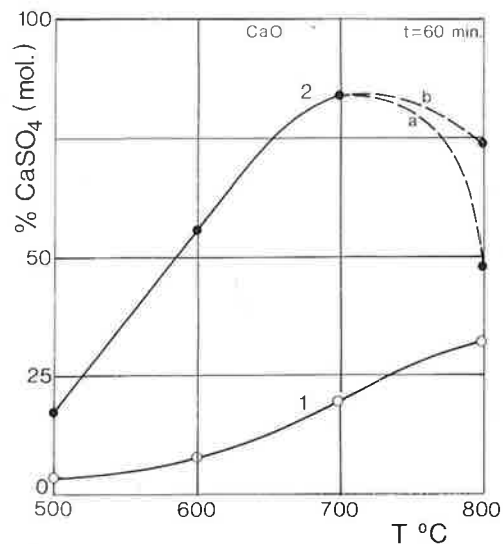


Figure 5. CaO : Influence de la température sur le rendement en sulfatation
 1. CaO pur
 2. CaO dopé (2 % mol. CaCl_2)

au CaO. Le meilleur rendement est atteint à $700\text{ }^\circ\text{C}$; avec 84 % de sulfatation du réactif dopé, au lieu de 23 % dans le cas de CaO pur.

II. 2. 2. Courbes cinétiques complètes

Les courbes cinétiques à $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 6), $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 7) et $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 8) montrent que le dopage de CaO par 2 % CaCl_2 in-

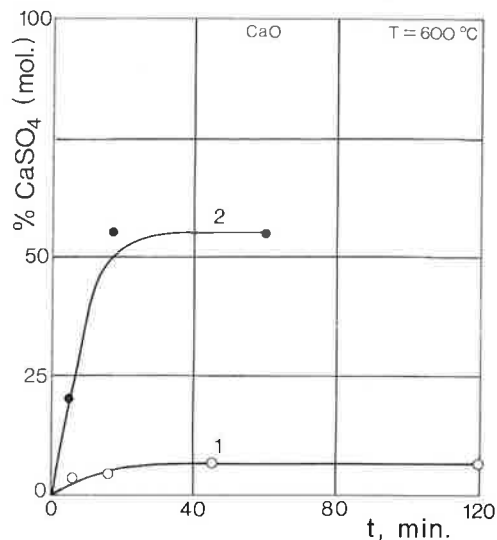


Figure 6. CaO : Cinétiques de réaction à $600\text{ }^\circ\text{C}$
 1. CaO pur
 2. CaO dopé

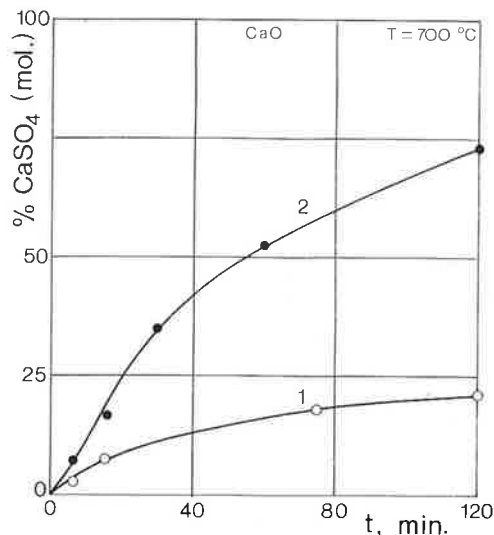


Figure 7. CaO : Cinétiques de réaction à $700\text{ }^\circ\text{C}$
 1. CaO pur
 2. CaO dopé

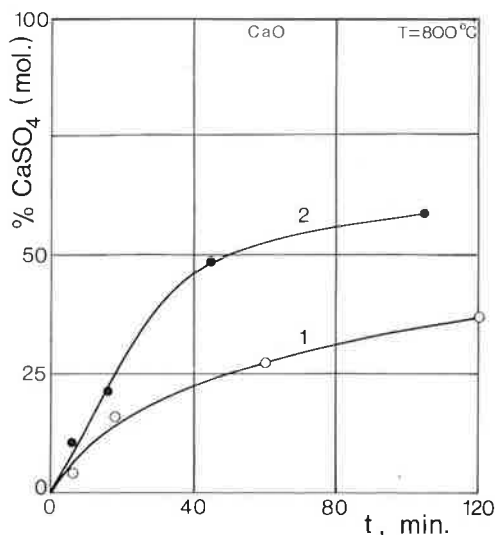


Figure 8. CaO : Cinétiques de réaction à $800\text{ }^\circ\text{C}$
 1. CaO pur
 2. CaO dopé

fluence favorablement la vitesse et le rendement de la sulfatation. La comparaison de ces figures dans le cas du réactif pur (courbe 1) montre que la vitesse et le rendement s'améliorent lorsque la température augmente. Les rendements observés en fin de réaction s'élèvent respectivement à 6,5 % (600 °C), 21,5 % (700 °C) et 37 % (800 °C).

II. 2. 3. Mesure des vitesses initiales (600 à 800 °C)

Les vitesses initiales observées en présence d'additif (Figure 9) sont sensiblement plus élevées qu'en absence de ce dernier. A 800 °C, la vitesse initiale de transformation du CaO dopé correspond à une désulfuration du mélange gazeux égale à 100 % (le mélange gazeux contenait 5,6 % SO₂ vol.).

II. 2. 4. Fluidisation de CaO

Le CaO non dopé fluidise bien à toutes les températures. Dans le cas de CaO dopé, on constate qu'au-delà de 700 °C, le rendement en sulfatation diminue (Figure 5, courbe 2a). Cette diminution est due au moins partiellement à une mauvaise fluidisation de CaO à partir de 700-800 °C. En effet, si on remet périodiquement la fluidisation en marche, par une agitation de la poudre dans le réacteur, le rendement à 800 °C du réactif dopé est nettement plus élevé : 74 % de CaSO₄ avec agitation, au lieu de 48 % sans agitation (Figure 5, courbe 2b).

III. Discussion . Bibliographie

III. 1. Réaction de Ca(OH)₂

L'imprégnation de Ca(OH)₂ par le CaCl₂ provoque une amélioration sensible du rendement et de la vitesse de réaction en présence de SO₂ et O₂. Il semble que la température idéale de réaction de l'absorbant dopé soit comprise entre 500 et 600 °C. Dès 500 °C, on observe, en effet, une vitesse initiale élevée (Figure 3) et à 600 °C, on atteint en plus un rendement maximum en sulfatation supérieur à 90 % (Figure 4).

III. 2. Réaction de CaO

1. De manière générale, la chaux vive CaO réagit moins bien que Ca(OH)₂ à température modérément élevée (500-600 °C). La comparaison des figures 4 et 6, par exemple, montre qu'à 600 °C, le rendement maximum de transformation de CaO dopé ne dépasse pas 55 % alors qu'il dépasse 90 % dans le cas de Ca(OH)₂ dopé. Par contre, à 700 °C, les rendements observés dans le cas de CaO et Ca(OH)₂ sont sensiblement les mêmes : 80 à 90 % de transformation en CaSO₄ (Figures 2 et 5).

2. La mauvaise fluidisation de CaO dopé à haute température (> 700 °C) est due à un début de fusion de l'additif (T_f de CaCl₂ = 772 °C) qui provoque un collage des grains.

3. On constate par examen des figures 6, 7 et 8 (courbe 2) que les vitesses initiales de transformation sont moins élevées à 700 et

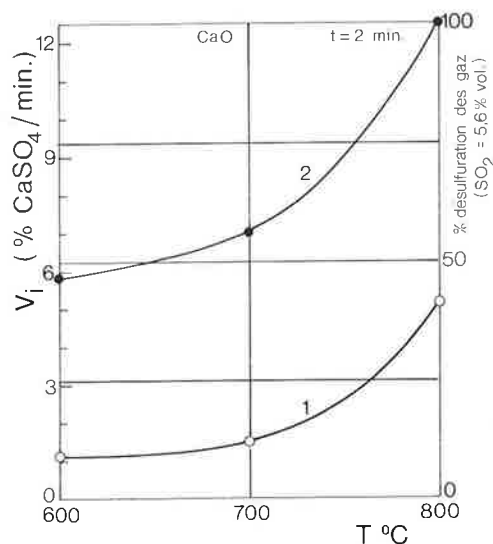


Figure 9. CaO : Vitesses initiales et pourcentages de désulfuration des gaz en fonction de la température

1. CaO pur
2. CaO dopé (2 % CaCl₂)

800 °C qu'à 600 °C. Cette diminution semble due, au moins partiellement, à la mauvaise fluidisation du réactif dopé. En effet (voir Figure 9, courbe 2), on remarque qu'en maintenant la fluidisation par agitation artificielle du milieu réactionnel, les vitesses de départ sont plus élevées lorsque la température augmente (de 600 à 800 °C). Il est difficile de déterminer si le collage des grains dopés est la seule cause des vitesses plus faibles observées à haute température ; il n'est, en effet, pas exclu que l'activité chimique de l'additif devienne plus faible à des températures proches ou supérieures à sa température de fusion.

Les mesures des vitesses initiales (Figure 9) montrent néanmoins que l'additif exerce une influence favorable sur la réactivité de CaO à 800 °C, du moins au début de la réaction. Cette constatation est d'un intérêt particulier, dans l'éventualité de l'application du procédé (ajout de faibles quantités d'additif à la chaux utilisée comme absorbant de désulfuration) à un réacteur de combustion à lit fluidisé de charbon. Dans ce type de réacteur, la température de combustion est comprise entre 750 et 950 °C.

Bibliographie

- (1) F. Pat 74 36862 (6 novembre 1974 ; Unibra S.A., Bruxelles). Inv. B. Delmon, Gh. Van Houte.
- (2) Gh. Van Houte, J. Cl. Maon, Ph. Dumont, B. Delmon ; Desulphurization of flue gases with a fluidized bed of limestone (Dry absorption). (en préparation).