

**COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES
COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DU CHARBON ET DE L'ACIER**

RECUEILS DE RECHERCHES CHARBON

**Désulfuration des gaz de fumées
des foyers au charbon**

**Technique de
combustion**

**Recueil
N°
12**

BRUXELLES 1968

Aux termes de l'article 55, alinéa 2, c, du traité instituant la Communauté européenne du charbon et de l'acier, la Haute Autorité encourage la recherche intéressant le charbon et l'acier, notamment en accordant des aides financières. La présente brochure rend compte de l'exécution et des résultats de l'un de ces projets de recherche.

En conséquence du traité de fusion du 8 avril 1965, la Commission unique des Communautés européennes exerce les pouvoirs et les compétences dévolus à l'ex-Haute Autorité.

Aux termes de l'article 55, alinéa 2, c, du traité instituant la Communauté européenne du charbon et de l'acier, la Haute Autorité encourage la recherche intéressant le charbon et l'acier, notamment en accordant des aides financières. La présente brochure rend compte de l'exécution et des résultats de l'un de ces projets de recherche.

En conséquence du traité de fusion du 8 avril 1965, la Commission unique des Communautés européennes exerce les pouvoirs et les compétences dévolus à l'ex-Haute Autorité.

**RAPPORT TECHNIQUE FINAL
SUR LE PROJET DE RECHERCHES
« RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES ET TECHNIQUES SUR LA
DÉSULFURATION DES GAZ DE FUMÉES DES FOYERS AU CHARBON »**

**BERGBAU-FORSCHUNG GMBH
SECTION PHYSICO-CHIMIQUE ET
TECHNOLOGIE
Essen-Kray**

RECHERCHES PHYSICO-CHEMIQUES ET TECHNIQUES SUR LA DÉSULFURATION DES GAZ DE FUMÉES DES FOYERS AU CHARBON

L'opinion publique ayant réclamé instamment des mesures contre la pollution de l'air par le SO_2 en particulier, les travaux de recherches de la Bergbau-Forschung sur la désulfuration des gaz de fumées des foyers au charbon ont été intensifiés depuis environ trois ans grâce à une aide financière de la Haute Autorité de la C.E.C.A. Ce programme avait pour objet d'étudier les principes fondamentaux physico-chimiques et techniques de la désulfuration des gaz de fumées, et de rechercher les possibilités d'améliorer les procédés jusqu'à ce jour.

On a d'abord installé un banc d'essai dont la figure 1 représente schématiquement la construction. Deux foyers, un brûleur à fuel et un foyer à houille à propulsion inférieure, fournissent les gaz de combustion nécessaires avec un débit d'environ $100 \text{ m}^3/\text{h}$. Les essais de désulfuration sont effectués dans des réacteurs à lit solide, dont chacun est raccordé à l'un des foyers. La partie essentielle de l'installation comprend de très nombreux dispositifs de mesures placés avant et après les réacteurs pour contrôler notamment les concentrations de SO_2 et les quantités de gaz traitées. Le banc d'essai est complété par des laboratoires spécialisés chargés d'effectuer les recherches nécessaires. On a d'abord commencé par y étudier les procédés de désulfuration à sec des gaz de fumées permettant de fixer le SO_2 des gaz de fumées sur des matières carbonées à des températures supérieures à 100°C .

Avant de communiquer les résultats obtenus par ces procédés, on a indiqué en détail sur la figure 2 les exigences auxquelles doit répondre d'après ce principe un procédé idéal de désulfuration des gaz de fumées. Les propriétés de l'adsorbant doivent d'abord satisfaire à quatre conditions. Il est particulièrement important que le SO_2 se fixe rapidement sur l'adsorbant, car on peut alors procéder aux essais avec un appareillage simplifié et des frais d'investissement d'autant plus réduits. Il faut aussi atteindre une haute concentration en SO_2 . De cette façon, les dépenses pour la régénération nécessaire de l'adsorbant sont maintenues à un bas niveau, et l'on obtient en outre des produits finis concentrés. L'emploi d'un grain sphérique homogène comme adsorbant permet, grâce à une faible perte de charge, d'aboutir à des coûts de production peu élevés. En outre, l'adsorbant doit présenter une certaine dureté afin qu'il n'y ait pas de perte par abrasion. Les autres conditions concernent le procédé. Celui-ci devrait en fait être insensible à la poussière et ne pas nécessiter de dépoussiérage préalable. Après épuisement de l'adsorbant, le processus de régénération doit en outre fournir les produits finis désirés à des coûts minima. Enfin, il faut surtout que l'on puisse aussi vendre effectivement les produits fabriqués.

Malheureusement, il ne sera pas possible de satisfaire simultanément à toutes les exigences posées. Un procédé optimisé devrait néanmoins permettre de parvenir à une solution acceptable. Toutefois, il semble extrêmement douteux qu'un procédé de désulfuration des gaz de fumées puisse devenir rentable un jour. Après ces considérations générales, il convient maintenant de traiter des principes physico-chimiques fondamentaux des procédés de désulfuration des gaz de fumées au moyen d'adsorbants carbonés. Comme dans tout procédé d'épuration des gaz, le SO_2 provenant du gaz de fumées est ici aussi fixé sur l'adsorbant. Après épuisement de sa capacité d'adsorption, le SO_2 peut ensuite être obtenu sous forme concentrée dans un processus de régénération, et l'adsorbant régénéré peut être réemployé dans le gaz de fumées. Les réactions chimiques fondamentales de ces deux processus sont décrites à la figure 3. Contrairement à de nombreux autres procédés d'épuration des gaz par des adsorbants carbonés, le SO_2 de gaz de fumées se fixe sans adsorption véritable. Dans une première phase de la réaction, le SO_2 est effectivement fixé sur l'adsorbant carboné, mais au cours d'une deuxième phase, cette adsorption est suivie d'une réaction chimique du SO_2 adsorbé avec l'oxygène et la vapeur d'eau également adsorbés, réaction qui donne de l'acide sulfurique. Cette réaction chimique permet à des quantités considérables de SO_2 de se fixer sur l'adsorbant sous forme d'acide sulfurique, malgré la concentration de SO_2 extrêmement faible et la température de désulfuration relativement élevée.

La transformation chimique du SO_2 en acide sulfurique, qui influe favorablement sur le niveau de concentration, occasionne toutefois des frais plus importants au cours de la régénération, étant donné que l'acide sulfurique à point d'ébullition élevé est fixé assez solidement sur l'adsorbant. C'est pourquoi on doit employer d'autres procédés qui sont généralement utilisés dans la régénération d'un adsorbant carboné.

Une possibilité consiste à chauffer jusqu'à des températures situées entre 350 et 450°C l'adsorbant chargé de $\text{H}_2 \text{SO}_4$. L'acide sulfurique réagit ensuite avec le carbone fixe de l'adsorbant et est réduit en eau et en

SO₂. Ce dernier peut être obtenu à l'état gazeux. Simultanément, il se produit une gazéification partielle de l'adsorbant avec formation de CO₂. Ce mode de régénération s'effectue donc avec une perte de substance de l'adsorbant. Il est utilisé dans le procédé dit à l'air pur.

Une autre méthode consiste à éliminer l'acide sulfurique par un lavage soit à l'eau pure — tel qu'on le propose dans le procédé sulfacide — soit par addition d'ammoniac. Dans ce cas, on obtient de l'acide sulfurique dilué ou une solution diluée de sulfate d'ammonium. Le NH₃ nécessaire peut être ajouté soit pendant le lavage, soit au cours du processus de concentration.

Nos essais se sont limités à la fixation du SO₂ sur l'adsorbant. L'étude du déroulement dans le temps, c'est-à-dire de la cinétique du processus, nous a paru particulièrement importante. Nous avons constaté à cette occasion des phénomènes complexes d'adsorption, de réaction chimique et de contamination des centres d'adsorption par le produit final qui est l'acide sulfurique. Étant donné que les résultats obtenus sont fondamentaux pour l'amélioration des procédés connus, nous voudrions nous attarder plus longuement sur ce point.

Les différents phénomènes qui interfèrent sont perçus si l'on observe la quantité de SO₂ se dégageant à travers la masse en réaction en fonction du temps de réaction ou des quantités traitées de gaz de fumées, comme le montre la figure 4. La courbe 1 est une courbe typique de l'apparition de SO₂ à travers le produit contenu dans le réacteur. On voit qu'au début tout le SO₂ est capté par l'adsorbant; c'est pourquoi il n'y a aucune formation de gaz. Ensuite commence un certain dégagement de SO₂, mais qui demeure constant pendant une période assez longue. Plus tard, la formation de gaz augmente de façon continue pour atteindre finalement la valeur 100. On peut expliquer ces trois stades de l'allure de la courbe par le fait que chacun des phénomènes successifs détermine la vitesse de tout le processus. L'adsorption du SO₂ s'effectue d'abord rapidement. Mais, bientôt, toute la surface disponible pour le SO₂ est occupée. A partir de cet instant, le SO₂ nouvellement formé ne peut être adsorbé que dans la mesure où le SO₂ adsorbé se transforme en H₂SO₄ par la réaction chimique et se trouve évacué dans les pores, dégageant ainsi la surface disponible pour le SO₂. Ici, la réaction chimique détermine la vitesse de tout le processus. Étant donné qu'elle se déroule en général plus lentement que l'adsorption, il se forme déjà une quantité perceptible de SO₂. Finalement, la capacité d'accumulation des pores de l'adsorbant est épuisée pour l'acide sulfurique formé, si bien que celui-ci bloque progressivement les centres de l'adsorbant agissant comme catalyseur. Cette « contamination » se traduit par une diminution de la réaction chimique et par une augmentation constante de la formation de gaz.

Selon la composition de l'adsorbant, l'importance des différentes étapes de toute la réaction peut être différente. Par exemple, un accroissement du nombre ou de l'activité des centres catalytiques responsables de la réaction chimique entraîne une accélération de la réaction, si bien qu'à ce stade on n'observe encore aucune formation de gaz (courbe 2). Inversement, lorsque la capacité du système poreux destiné à l'accumulation de H₂SO₄ est faible, la contamination qui se manifeste prématurément provoque bientôt un dégagement de gaz important (courbe 3).

Le mécanisme de réaction discuté peut être démontré d'une façon particulièrement claire sur du charbon actif. La figure 5 montre les courbes de formation de SO₂ qui ont été obtenues à différentes températures et après différents temps de séjour derrière le lit solide rempli de charbon actif.

On discerne nettement les deux premières phases de la réaction pendant lesquelles l'adsorption et la réaction chimique déterminent la vitesse d'ensemble du processus. La contamination du charbon actif ne peut plus être observée dans le temps de réaction représenté sur le graphique, étant donné que le charbon actif peut accumuler de grandes quantités d'acide sulfurique. Le graphique montre en outre que seule la réaction chimique sur le charbon actif est trop lente. On observe, en effet, dans la phase caractérisée par la réaction chimique, que l'apparition considérable de SO₂ est d'autant plus importante que les temps de séjour diminuent.

Le graphique permet également de voir que le processus est fonction de la température : la vitesse de réaction de toute l'opération diminue lorsque la température augmente, comme le montre la formation croissante de gaz. Cette observation peut être également expliquée dans le sens de l'exemple interprété par les phénomènes simultanés d'adsorption et de réaction chimique, sur lesquels nous ne nous attarderons pas.

Les résultats des essais obtenus avec le charbon actif montrent que l'effet de désulfuration est mauvais parce que la réaction chimique transformant en acide sulfurique le SO_2 adsorbé se déroule trop lentement, et c'est pourquoi on constate ici une apparition de SO_2 déjà élevée, en particulier avec des temps de séjour faibles, mais précisément intéressante pour la technique industrielle, comme le montre la figure 2. Il s'agissait donc d'augmenter la vitesse de réaction chimique et de trouver en même temps pour l'acide sulfurique formé un volume d'accumulation.

Comme on l'a constaté, deux méthodes différentes peuvent permettre de parvenir à ce résultat. La première consiste à augmenter le nombre des centres catalytiques par une certaine répartition de la surface et des pores adsorbants. La deuxième va encore plus loin et consiste à augmenter l'activité des centres catalytiques en plaçant des substances catalysantes actives sur des adsorbants poreux appropriés.

C'est la première méthode qui a permis de jeter les bases du procédé à l'air pur. Mais en fabriquant des adsorbants appropriés, nous pouvons améliorer considérablement ce procédé. Le principe du procédé consiste à utiliser, au lieu de charbon actif, des semi-cokes qui sont régénérés thermiquement après l'adsorption de SO_2 . La gazéification partielle se produisant pendant la régénération modifie de la façon souhaitée le système poreux, si bien que la réaction chimique se déroule assez vite et, qu'en outre, on obtient une capacité d'accumulation suffisante pour l'acide sulfurique formé.

Nous avons tout d'abord étudié la modification de la fixation du SO_2 au cours d'une régénération répétée avec du coke de tourbe qui est l'adsorbant utilisé dans le procédé à l'air pur. Pour plus de simplicité, considérons seulement les résultats portés sur la figure 6 des essais effectués à une température de concentration de 80°C . Nous voyons que, dans le premier essai, le comportement du coke est encore mauvais, la contamination très rapide et il s'ensuit que la formation de gaz augmente déjà linéairement peu après le début de l'essai. Après quelques cycles d'adsorption et de désorption, le système poreux de l'adsorbant s'est déjà à tel point modifié que le nombre des centres catalytiques a augmenté et que le système poreux spécial servant à l'accumulation de l'acide sulfurique s'est également développé. Ainsi, la formation de SO_2 ne cesse de se réduire dans la phase de la réaction chimique — ce que l'on voit facilement en comparant les essais 4,7 et 10 —; en outre, le début de l'effet de contamination est de plus en plus retardé.

Avec d'autres cokes, l'activation qui apparaît lors de la répétition constante des essais de concentration et de régénération est en principe analogue, mais avec d'autres résultats quantitatifs. On a obtenu des résultats particulièrement satisfaisants avec un coke fabriqué à partir de houille préoxydée. Avec ce produit, l'activité catalytique a été si bonne dès le début du processus d'activation que la réaction chimique s'est déroulée sans formation sensible de SO_2 .

La figure 7 montre une comparaison des trois produits étudiés, à savoir le charbon actif, le coke de tourbe et l'oxycoke.

Cette comparaison permet de constater une fois de plus que la désulfuration du charbon actif est insatisfaisante. Dès qu'il y a formation de gaz, comme on l'a mentionné plus haut, ce charbon ne fixe plus lui-même qu'environ 50 % de SO_2 avec un temps de séjour de 13 secondes. Si l'on réduit le temps de séjour — et ceci est nécessaire afin de permettre l'emploi d'un appareillage de volume assez réduit dans le processus à l'échelle industrielle — la désulfuration ne diminue que de 8 %. Avec un temps de séjour de 13 secondes, le coke se comporte mieux que le charbon actif. Au cours de l'activation effectuée de la troisième à la onzième concentration, on observe une augmentation sensible de l'activité. Toutefois, on n'a pas étudié l'influence du temps de séjour. Avec un temps de séjour de 13 secondes, la désulfuration réalisée avec l'oxycoke est plus satisfaisante que dans les essais effectués avec le charbon actif et le coke de tourbe. Même avec un temps de séjour de 3,8 secondes, l'oxycoke désulfure encore à raison de 75 % environ.

Cette supériorité de l'oxycoke se manifeste encore par d'autres qualités. En effet, l'oxycoke est beaucoup plus dur que le charbon activé et le coke de tourbe, et c'est pourquoi, au cours du processus, il résiste mieux à l'abrasion. Étant donné qu'en général l'oxycoke s'obtient par oxydation à l'air de la houille finement broyée puis moulée, on peut obtenir un produit de forme plus favorable à l'écoulement des gaz. On peut ainsi, par exemple, agglomérer l'oxycoke en particules ayant la forme de boulettes. Comme le montre la

figure 8, ce produit se caractérise en particulier par sa faible résistance à l'écoulement. Dans le graphique sur lequel la perte de pression en mm de colonne de mercure d'un tas de 0,5 m de hauteur est représentée en fonction de la vitesse d'écoulement, seules les quatre courbes afférentes à des produits de même granulométrie sont intéressantes à cet égard. Ce sont des morceaux de charbon actif auxquels on a donné une forme cylindrique, du coke de tourbe calibré, du coke métallurgique calibré et de l'oxycoke transformé en boulettes. On voit que pour un même diamètre de grain, les boulettes possèdent une résistance à l'écoulement beaucoup plus faible que les grains de forme cylindrique et les grains obtenus par broyage.

Il n'est pas encore possible de dire s'il convient d'utiliser l'oxycoke avec le procédé à l'air pur. Peut-être les essais prévus par la STEAG dans une installation d'essais à l'échelle industrielle apporteront-ils des indications plus précises.

Toutefois, il semble que des modifications techniques complémentaires sont nécessaires pour l'emploi de l'oxycoke. Nous avons déposé une demande de brevet pour l'utilisation de boulettes d'oxycoke dures pour la désulfuration des gaz.

Telles sont nos conclusions pour la première possibilité d'amélioration des produits de désulfuration par l'emploi de matières carbonées à grande surface interne pour la catalyse. Afin de pouvoir exploiter la deuxième méthode mentionnée plus haut, il fallait d'abord savoir si l'on trouverait des catalyseurs appropriés pour accélérer la réaction chimique dans une gamme de températures intéressante. Ce fut effectivement le cas. Entre temps, nous avons découvert trois groupes de substances actives dont nous n'étudierons pas ici en détail la composition chimique. Les résultats de cette étude sont contenus dans un brevet d'invention dont la demande est déposée. Deux autres demandes de brevets sont en préparation.

Il fallait en outre savoir si ces catalyseurs étaient efficaces intrinsèquement ou seulement en combinaison avec une matière poreuse déterminée. A cet effet, nous avons fixé un catalyseur déterminé sur différents matériaux porteurs, afin d'étudier son effet. La figure 9 montre le résultat. Il ressort que le catalyseur déposé sur le silicagel n'a absolument aucun effet. Après une courte adsorption, il se produit un dégagement immédiat de SO_2 de toute la fraction, si bien que le degré de désulfuration est nul. L'oxyde d'aluminium se comporte un peu mieux, mais le catalyseur est également rapidement contaminé, et le degré de désulfuration décroît avec le temps. Le charbon actif a un tout autre comportement, car son effet catalytique peut dans tous les cas être observé sur une durée allant jusqu'à 6 heures, et la contamination, qui se manifeste aussi avec cette matière, ne commence que plus tard. On arrive donc à la conclusion que les catalyseurs n'agissent que lorsqu'ils sont fixés sur des supports appropriés, en l'occurrence sur du charbon actif. Nous étudions actuellement ce phénomène de plus près encore et nous recherchons une matière carbonée moins chère que le charbon actif, tout en présentant une porosité appropriée.

Afin d'illustrer les effets que l'on peut obtenir du point de vue technologique en utilisant un charbon actif traité par un catalyseur, on a comparé sur la figure 10 l'effet de désulfuration d'un charbon actif imprégné de catalyseur (petit cercle) avec celui d'un charbon actif non traité (point) pour différents temps de séjour des gaz. On voit très clairement dans quelle mesure le catalyseur améliore l'effet de désulfuration, même avec des temps de séjour très courts.

Pour le dimensionnement des installations, il faut connaître le degré de concentration en SO_2 pour un degré déterminé de désulfuration en fonction du temps de séjour. C'est pourquoi ces valeurs sont représentées en regard l'une de l'autre sur la figure 11. Le degré de désulfuration retenu a été de 90 %. On voit encore plus clairement que sur la figure précédente, les grandes différences entre les deux produits. Alors que, pour le charbon actif traité par un catalyseur, on observe une concentration maximale d'environ 14 % pendant un temps d'écoulement de 5 secondes, la concentration d'un charbon actif non traité par les catalyseurs ne se situe qu'à 0,8 %, même pour des temps de séjour élevés de 20 secondes.

Avec les données portées sur la figure 11, on peut se faire une idée des progrès réalisés pour le dimensionnement d'une installation de désulfuration des gaz de fumées. Pour cela, nous imaginons une couche en mouvement, dans laquelle l'adsorbant est dirigé de haut en bas, et qui est traversée par du gaz perpendiculairement à la direction de chute de la matière solide. La figure 12 indique des chiffres de comparaison pour les dimensions d'une telle installation. Nous voyons que l'installation fonctionnant avec l'adsorbant

traité par un catalyseur peut être réalisée avec un quart du volume ou de la surface de passage du gaz. Les différences dans le débit de charbon actif traité par heure sont encore plus grandes. Dans ce cas, l'installation considérée a un besoin 23 fois moindre que l'installation classique.

Cet exemple ne peut expliquer que dans le principe les conséquences de nos travaux. Assurément, la mise au point d'un procédé industriel à partir des résultats obtenus en laboratoire ou dans une petite installation technique exigera encore beaucoup d'efforts; l'une des difficultés est de conserver l'activité du catalyseur, même après les régénérations qui s'avèrent constamment nécessaires. D'autres difficultés sont d'ordre technologique général. Étant donné que pour l'adsorbant imprégné de catalyseur, une régénération humide est probablement plus avantageuse qu'un traitement thermique, on étudie actuellement le moyen de parvenir à un lavage technologiquement approprié. Une proposition, selon laquelle le liquide de régénération introduit dans le circuit sert en même temps à véhiculer avec ménagement l'adsorbant, a fait l'objet d'une demande de brevet. C'est sur la base de ce projet qu'un procédé doit être mis au point.

Pour permettre l'exécution de ces travaux, la Bergbau-Forschung a fait parvenir à Bruxelles une demande de prolongation de deux ans pour le projet de recherches qui vient maintenant à expiration. Les fonds sollicités doivent servir à construire une installation d'essai traitant 3 000 à 4 000 m³ de gaz de fumées, qui pourra être exploitée longtemps à l'échelle industrielle. Nous espérons, avec cette installation, confirmer les résultats obtenus en laboratoire et mettre au point un procédé.

Telles sont nos conclusions en ce qui concerne la possibilité d'intercepter le SO₂ dans les gaz de fumées au moyen d'adsorbants carbonés. Toutefois, on sait que récemment d'autres procédés ont encore été envisagés. On les a groupés sur la figure 13 sans prétendre en donner la liste complète. Il s'agit dans tous les cas de la composition du SO₂ avec des oxydes métalliques, pour donner le sulfate métallique correspondant. La régénération de ces sulfates est toutefois coûteuse et n'est possible que par un processus chimique. C'est pourquoi on n'envisage d'abord l'utilisation de ce procédé que pour désulfuration de courte durée au moment des couches d'inversion de l'atmosphère. A cet égard, le procédé d'insufflage de dolomie proposé par Wickert a été particulièrement remarqué. C'est pourquoi la commission technique de la Haute Autorité, qui s'occupe de notre projet, nous a chargés d'étudier ce procédé de plus près. A cet effet, nous avons construit un réacteur tubulaire représenté sur la figure 14, sur lequel on peut suivre le déroulement des phénomènes pour une température et un temps de séjour définis des gaz de fumées et de la dolomie. L'installation se compose en particulier d'un foyer où les températures de gaz de fumées atteignent de 1 000 à 1 200° C. Après interception des cendres folles, on peut, suivant un processus défini, introduire de la dolomie dans le gaz au moment de son entrée dans le tube de réaction dont la longueur est de 6 m. Des postes de mesure de la température et des tubulures servent à étudier la température et le profil de concentration dans le tube du réacteur.

La figure 15 montre un résultat typique de nos mesurages. La teneur en SO₂ dans les gaz de fumées y est représentée en fonction du temps. L'essai a été effectué à une température de paroi de 600° C. La concentration en SO₂ dans le gaz de fumées a été d'environ 400 ppm de SO₂ dans le tube de réaction. Lorsque la dolomie est introduite, on observe une lente diminution de la concentration en SO₂ (flèche 1 sur la figure). Cette diminution peut aller jusqu'à la concentration 0 en SO₂, comme dans cet exemple où l'on a utilisé un excédent stoéchiométrique de dolomie égal à quatre fois la quantité de SO₂ à intercepter, ou bien seulement à une désulfuration partielle en cas d'excédent de dolomie plus faible. A la fin de l'apport de dolomie (flèche 2 sur la figure), la désulfuration continue d'abord, puis finit par s'arrêter. Toutefois, le degré initial de concentration en SO₂ obtenu avant la première alimentation en dolomie ne sera plus atteint. Dans la deuxième alimentation, les mêmes phénomènes observés sont qualitativement identiques, mais une fois l'alimentation terminée, on ne constate plus une remontée de la concentration en SO₂ parce qu'elle ne se produit apparemment qu'après un plus long délai encore qu'à la fin de la première alimentation.

Nous déduisons de ce comportement que la désulfuration est produite non seulement par les particules fines de dolomie entraînées dans les gaz de fumées, mais aussi par une pellicule de dolomie qui se dépose sur les parois du tube de réaction et dans les conduites d'analyse. Et, effectivement, après l'essai on constate que de la poussière s'est déposée sur les parois du tube de réaction et dans les tubulures d'analyse.

Étant donné qu'il est très difficile de séparer ces deux effets de désulfuration, nous étudierons maintenant d'abord le phénomène de l'adhérence de la poussière aux parois et les moyens que nous avons employés

pour l'éviter. Ce problème semble également important sur le plan industriel, car Wahnschaffe a rapporté que l'introduction de dolomie dans une chaudière à mazout des usines Volkswagen a également entraîné un tartrage considérable de la surface de chauffe.

Il est possible que les résultats contradictoires obtenus avec l'utilisation de dolomie à l'échelle industrielle soient dus en partie à ce que des quantités plus ou moins importantes de dolomie se déposent sur les surfaces de chauffe et donnent une fausse impression de désulfuration.

Il s'agissait de déterminer la part respective des deux effets de désulfuration dans le processus. C'est pourquoi le système d'aspiration pour la prise d'échantillons de gaz a été modifié de telle façon que la séparation des gaz et poussières ne soit plus effectuée dans les parties chaudes du système de prise, mais dans un filtre en céramique après refroidissement jusqu'à environ 100 à 150° C. On évite ainsi, en partie ou totalement, que la réaction des dépôts poussiéreux avec les échantillons qui les effleurent se poursuive, et l'on ne retient que le pourcentage de désulfuration intervenu dans le nuage de cendres volantes. En conséquence, les derniers résultats ne révèlent pas de « post-désulfuration » après l'arrêt de l'alimentation en dolomie; de même, les degrés de désulfuration observés sont plus faibles que ceux qui ont été relevés auparavant dans les mêmes conditions. La figure 16 indique le degré de désulfuration en fonction du rapport stœchiométrique dolomie/SO₂ pour deux temps de séjour à la température de 900° C. Les concentrations en SO₂ des gaz de fumées ont varié entre 1 200 et 1 400 ppm. Donc, même avec des excédents élevés de poussière de dolomie, on n'obtient pas une désulfuration à 100 %.

On n'obtient pareillement une désulfuration de 30 à 50 % qu'en utilisant une double quantité stœchiométrique de dolomie dans le domaine de température de 500 à 900° C étudié (fig. 17). Il s'agit de taux moyens de désulfuration entre 1 et 4 secondes de séjour. Ce résultat est en contradiction avec ceux mentionnés dans la littérature spécialisée, d'après lesquels on obtiendrait dans les chaudières de chauffage des rendements d'environ 90 % ou même plus.

Pour les essais aux températures de 700 à 900° C, on a calculé la transformation en sulfate de Ca et sulfate de Mg avec un temps de séjour croissant (dans le tube du réacteur) et l'on a constaté que le temps de séjour n'a qu'une influence secondaire (fig. 18). La réaction s'intensifie avec l'élévation de la température, mais, même à 900° C, la dolomie n'est pas entièrement transformée en sulfates.

Au cours de nos recherches, nous voulons tout d'abord déterminer de façon précise avec la dolomie les effets de température, de temps de séjour et de la concentration des gaz en SO₂, ainsi que les quotients stœchiométriques dolomie/SO₂. En outre, nous nous proposons de traiter le problème de la séparation quantitative des poussières.

L'emploi d'autres matières de désulfuration pourra ensuite être envisagé.

Nous exécutons et nous discutons ces essais en liaison avec la STEAG, qui étudie également à l'échelle industrielle le procédé d'alimentation en dolomie dans la centrale électrique Kellermann. Étant donné que dans un essai industriel on ne peut faire varier que dans des limites très étroites les différents paramètres, et en particulier la température et le temps de séjour, nous croyons être en mesure d'apporter, avec nos essais complémentaires, une nouvelle contribution à la recherche des conditions nécessaires pour la désulfuration au moyen de dolomie.

ANNEXE

Index des figures

- 1 — Installations d'essai pour l'adsorption du SO_2 des gaz de fumées
- 2 — Conditions auxquelles doit satisfaire un procédé de désulfuration des gaz de fumées
- 3 — Désulfuration des gaz de fumées par fixation de SO_2 sur des adsorbants carbonés
- 4 — Phénomènes simultanés d'adsorption, de réaction chimique et de contamination catalytique au moment de la fixation du SO_2
- 5 — Allure du dégagement du SO_2 des gaz de fumées de foyers au fuel sur du charbon actif (BKA 2-3 mm)
- 6 — Allure du dégagement du SO_2 des gaz de fumées sur du coke de tourbe 4-5 mm
Quatre concentrations cycliques 80°C , 120°C , 160°C
- 7 — Effets de désulfuration de différents adsorbants
- 8 — Perte de charge en fonction de la vitesse d'écoulement pour différentes granulométries et matières
- 9 — Désulfuration avec le catalyseur PC 100 sur différents supports
- 10 — Fixation du SO_2 des gaz de fumées sur du coke adsorbant pour différents temps de séjour, sans catalyseur, avec catalyseur
- 11 — Fixation du SO_2 des gaz de fumées (90 %) sur du coke adsorbant, avec ou sans catalyseur, pour différents temps de séjour
- 12 — Comparaison des dimensions d'installations pour la désulfuration des gaz de fumées (schéma)
- 13 — Procédés de désulfuration avec des oxydes métalliques ou des carbonates
- 14 — Installation d'essai pour la désulfuration des gaz de fumées avec insufflage de dolomie
- 15 — Courbe de la concentration en SO_2 pendant l'introduction de dolomie dans les gaz de fumées chauds
- 16 — Degré de désulfuration en fonction du rapport stoechiométrique dolomie/ SO_2 pour deux temps de séjour
- 17 — Degré de désulfuration en fonction de la température d'essai pour différentes alimentations en dolomie
- 18 — Réaction de la dolomie dans le nuage de poussières volantes en fonction du temps de séjour pour deux températures

Ölversorgung	Approvisionnement en fuel
SO ₂ angereichert	SO ₂ enrichi
Gereinigtes Rauchgas	Gaz de fumées épuré
Desorptionsgas	Gaz de désorption
Förderband	Convoyeur
Kohlebunker	Soute à charbon
Stocker	Alimentateur mécanique
Kohlefeuerung	Foyer à charbon
Ölfeuerung	Foyer à fuel
Adsorptionsanlage	Installation d'adsorption
Rauchgas	Gaz de fumées
Öl	Fuel
Kohle	Charbon
Zur Analyse	Pour analyse
Brennstoffversorgung für Feuerungen	Approvisionnement en combustibles pour foyers
Rauchgasleitungen	Conduites de gaz de fumées
Gereinigtes Rauchgas	Gaz de fumées épuré
Desorptionsgas	Gaz de désorption

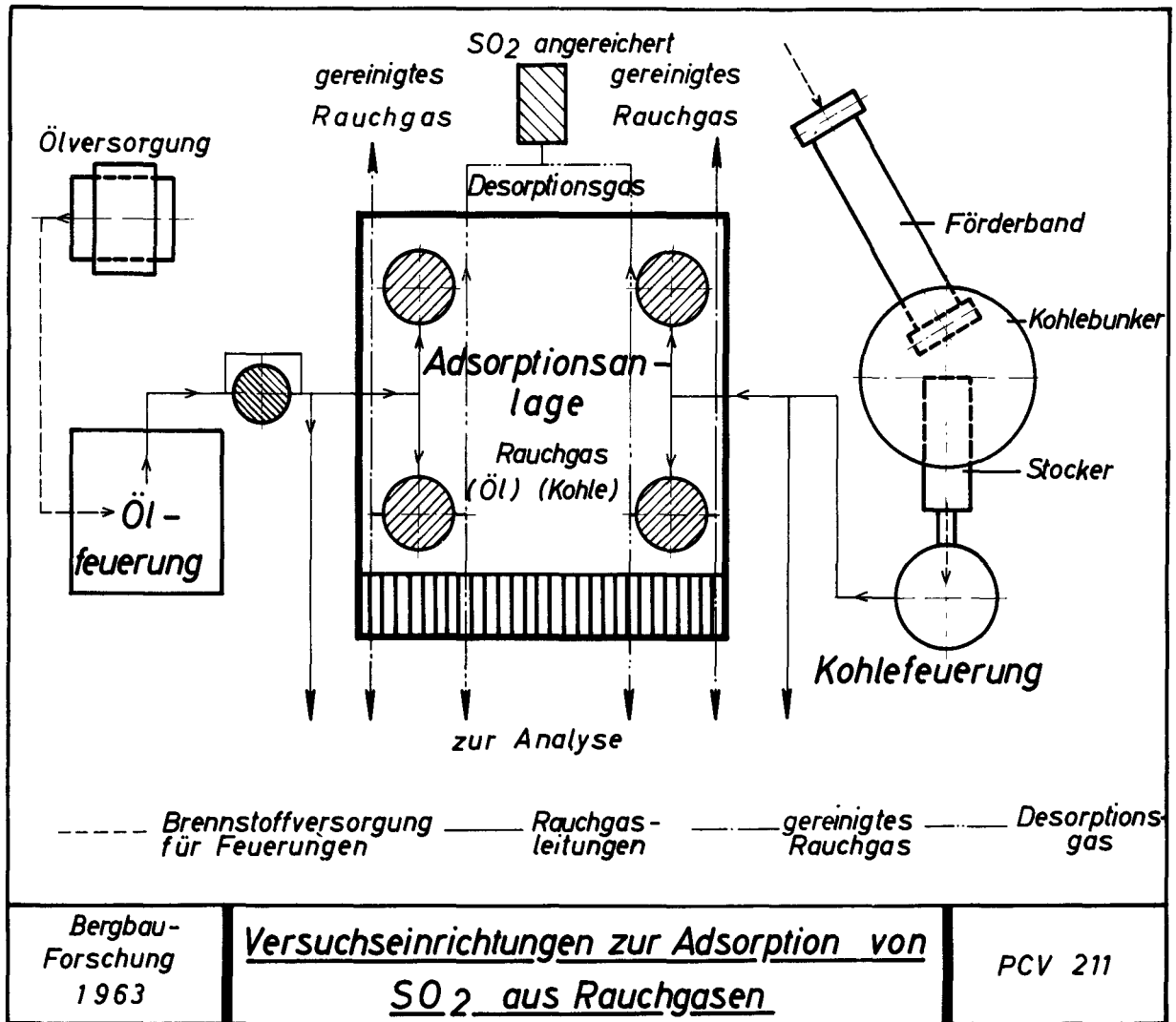


Fig. 1 : Installations d'essai pour l'adsorption du SO₂ des gaz de fumées

Forderung
Auswirkung
Große Adsorptionsgeschwindigkeit
Geringes Apparatevolumen
Hohe SO₂-Beladung
Geringer Desorptionsaufwand
Konzentrierte Endprodukte
Kugelförmiges, gleichkörniges Adsorptionsmittel
Geringer Druckabfall
Hartes Adsorptionsmittel
Geringer Adsorptionsmittelverbrauch
Staubunempfindlichkeit
Keine Vorentstaubung notwendig
Geeignete Desorption
Erzielung der gewünschten Endprodukte bei minimalen Kosten
Verkaufsfähige Endprodukte
Keine Speicherungsprobleme
Aussicht auf Wirtschaftlichkeit

Condition
Effet
Grande vitesse d'adsorption
Appareillage de faible volume
Grande concentration en SO₂
Désorption peu importante
Produits finis concentrés
Adsorbant composé de grains sphériques homogènes
Faible perte de charge
Adsorbant dur
Faible consommation d'adsorbant
Insensibilité à la poussière
Dépoussiérage préalable superflu
Désorption appropriée
Obtention des produits finis désirés à des coûts minimaux
Produits finis marchands
Aucun problème d'accumulation
Rentabilité assurée

Forderung		Auswirkung
große Adsorptionsgeschwindigkeit		geringes Apparatevolumen
hohe SO ₂ -Beladung		geringer Desorptionsaufwand konzentrierte Endprodukte
kugelförmiges, gleichkörniges Adsorptionsmittel		geringer Druckabfall
hartes Adsorptionsmittel		geringer Adsorptionsmittelverbrauch
Staubunempfindlichkeit		keine Vorentstaubung notwendig
geeignete Desorption		Erzielung der gewünschten Endprodukte bei minimalen Kosten
verkaufsfähige Endprodukte		keine Speicherungsprobleme Aussicht auf Wirtschaftlichkeit
Bergbau Forschung 1965	<i>Forderungen an ein Rauchgasentschwe- felungsverfahren</i>	PCL 1268

Fig. 2 : Conditions auxquelles doit satisfaire un procédé de désulfuration des gaz de fumées

SO₂-Aufnahme
Regeneration
1. Schritt
Adsorption
2. Schritt
Chemische Reaktion
a) Thermisch
Weiterverarbeitung
SO₂ Flüssiggas
b) Durch Wäsche mit Wasser
Mit NH₃- Wasser

Adsorption du SO₂
Régénération
1^{re} phase
Adsorption
2^e phase
Réaction chimique
Thermiquement
Transformation ultérieure
SO₂ gaz liquéfié
Par lavage à l'eau
Avec NH₃-eau

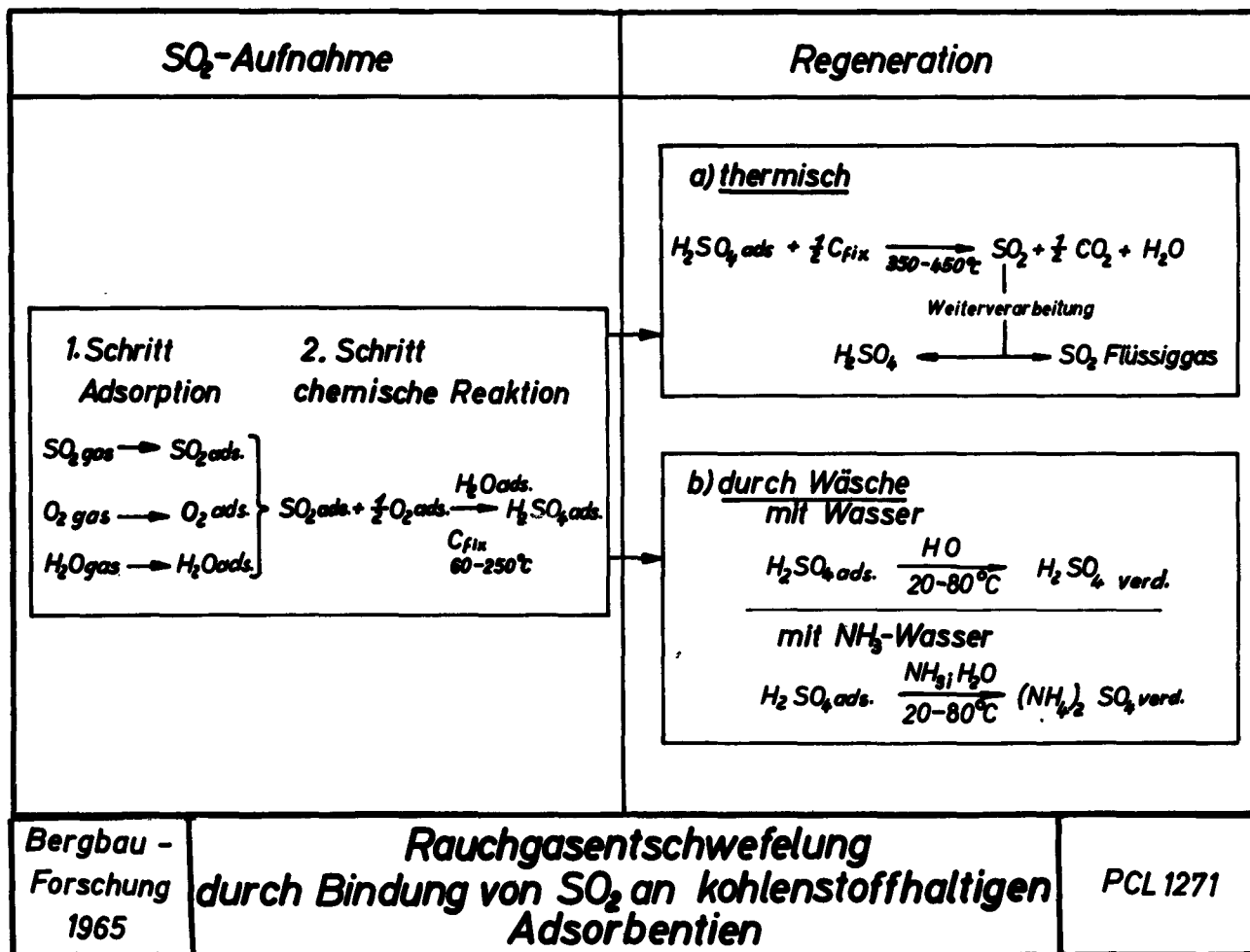


Fig. 3 : Désulfuration des gaz de fumées par fixation de SO₂ sur des adsorbants carbonés

Durchbruch
Geschwindigkeitsbestimmend
SO₂-Adsorption
Chemische Reaktion
Vergiftung durch H₂SO₄ ads.
Korrespondierende Eigenschaften
des Adsorbens :
Für SO₂ verfügbare Oberfläche
a) Zahl
b) Aktivität
der katalytischen Zentren
Für H₂SO₄ verfügbarer Porenraum

Durchgang (m³)
Zeit (t)

Dégagement
Influence sur la vitesse
Adsorption du SO₂
Réaction chimique
Contamination par adsorption de H₂SO₄
Propriétés correspondantes
de l'adsorbant :
Surface disponible pour le SO₂
a) Nombre
b) Activité
des centres catalytiques
Capacité du système poreux disponible
pour le H₂SO₄
Volume traité (m³)
Temps (t)

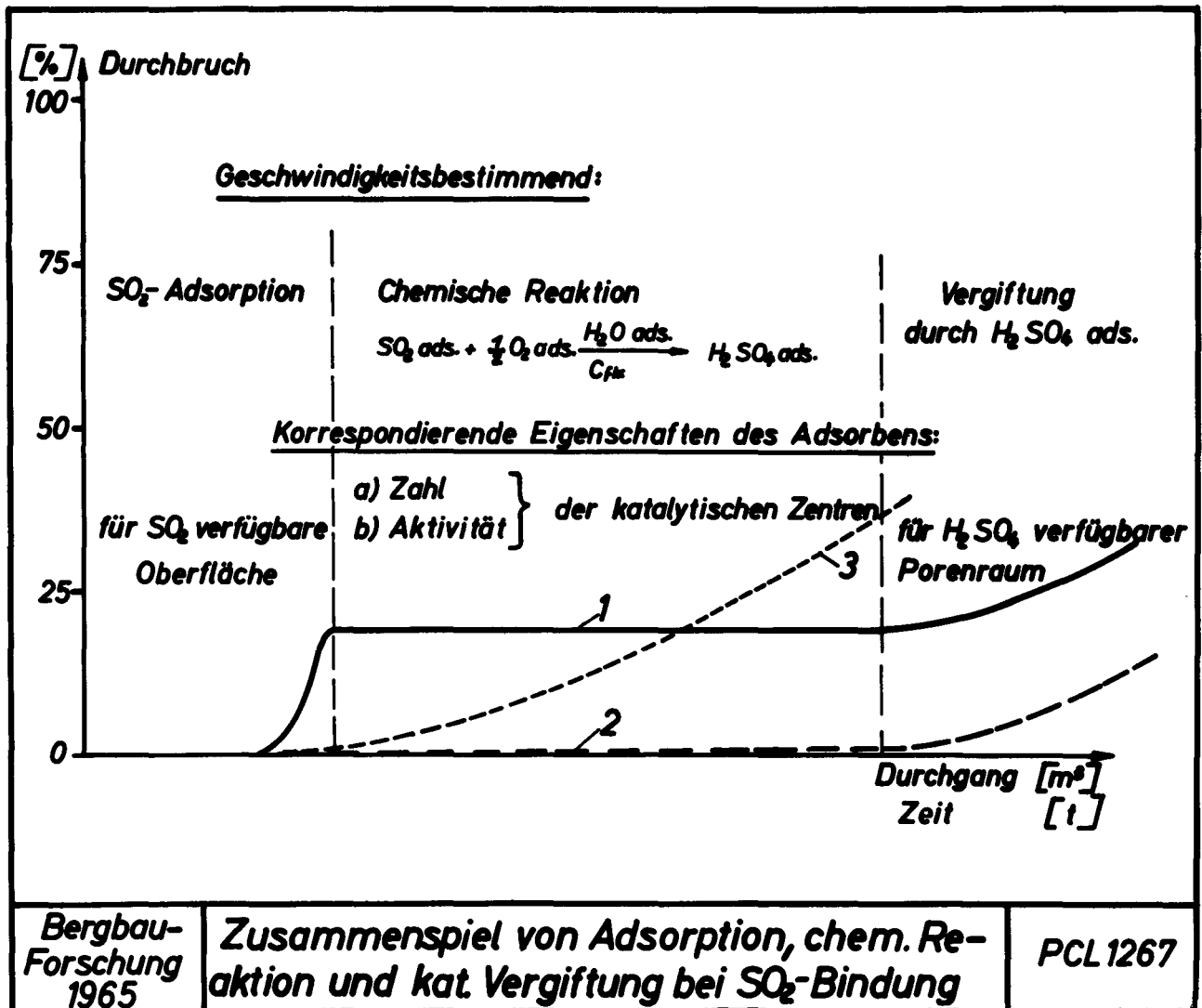
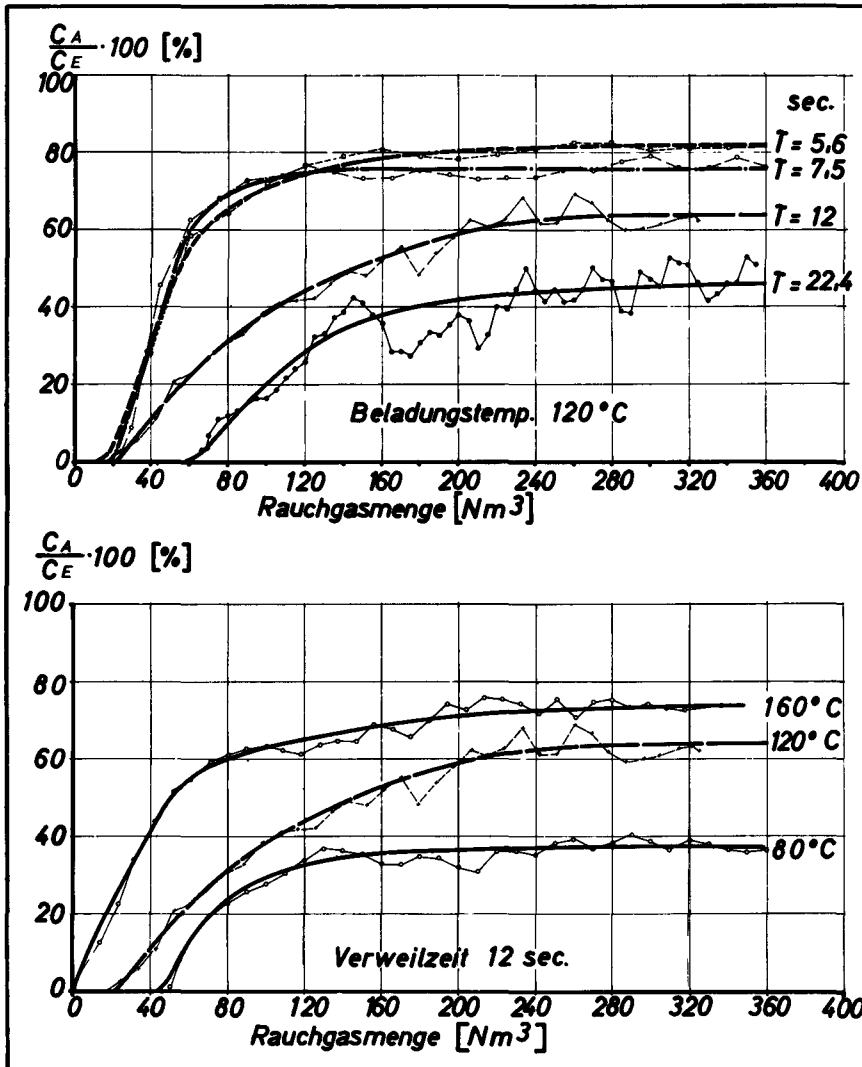


Fig. 4 : Phénomènes simultanés d'adsorption, de réaction chimique et de contamination catalytique au moment de la fixation du SO₂

Beladungstemp. 120° C
Rauchgasmenge (Nm³)
Verweilzeit 12 sec.

Température de concentration : 120° C
Quantité de gaz de fumées (m³N)
Temps de séjour : 12 secondes



Bergbau-Forschung
1 9 6 5

**SO₂-Durchbruchs-
verhalten
von Ölfederungsabga-
sen an A-Kohle**

(BKA 2-3mm)

P C L 9 1 7

Fig. 5 : Allure du dégagement du SO₂ des gaz de fumées de foyers au fuel sur du charbon actif

Beladungstemperatur : 80° C
Beladungstemperatur : 120° C
Beladungstemperatur : 160° C
Rauchgasmenge (Nm³)

Température de concentration : 80° C
Température de concentration : 120° C
Température de concentration : 160° C
Quantité de gaz de fumées (m³N)

**SO₂-Durchbruchverhalten
von Kohle-Abgasen
an Torfkoks
4 - 5 mm
Vier zyklische Beladungen
80°C, 120°C, 160°C**

PCL 1074

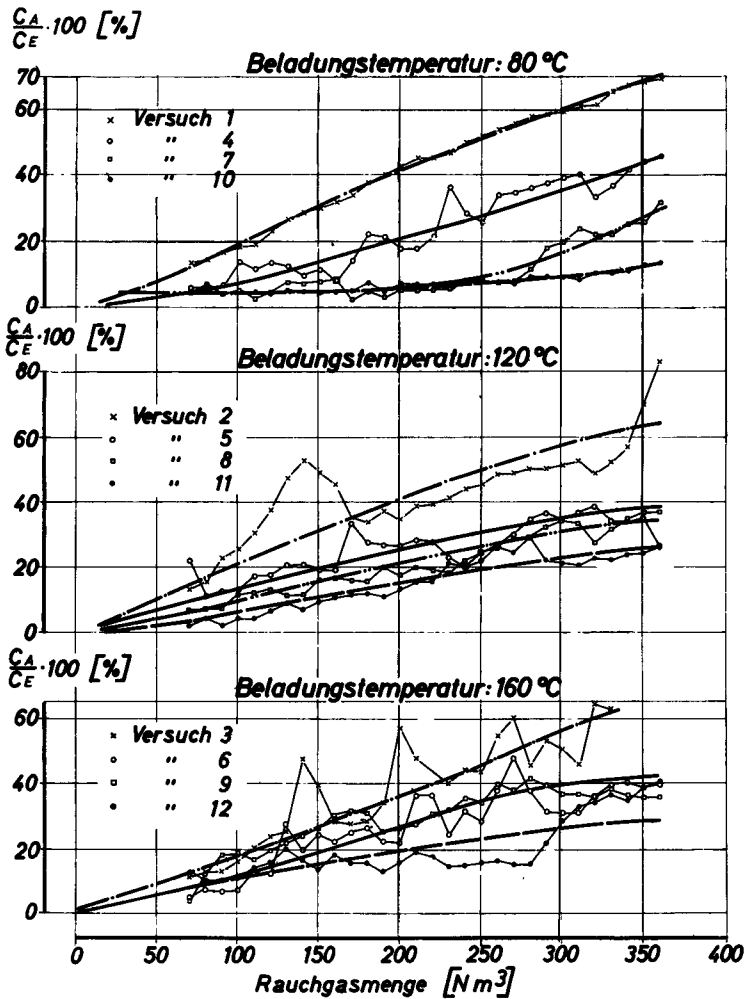


Fig. 6 : Allure du dégagement du SO₂ des gaz de fumées sur du coke de tourbe 4 - 5 mm
Quatre concentrations cycliques 80° C, 120° C, 160° C

Entschwefelungsgrad nach
12 000 Nm³/m³ Füllvolumen
Abgas : Kohlefeuerung (450 ppm SO₂)

Temperatur : 120° C
Material
A-Kohle
Torfkoks
Oxykoks
Zahl der Beladungen
Verweilzeit

Degré de désulfuration après passage
de 12 000 m³N/m³ de masse
Gaz de fumées : foyer au charbon
(450 ppm SO₂)

Température : 120° C
Matière
Charbon actif
Coke de tourbe
Oxycoke
Nombre de concentrations
Temps de séjour

Entschwefelungsgrad nach 12 000 Nm ³ /m ³ Füllvolumen Abgas: Kohlefeuerung (450 ppm SO ₂) Temperatur: 120 °C						
Material Zahl der Beladungen	A-Kohle	Torfkoks		Oxykoks		
		3	11	6	7	11
Verweilzeit sec						
13	45	65	75	100	-	-
5,6	20	-	-	-	94	-
3,8	8	-	-	-	-	73
Bergbau Forschung 1965	Entschwefelungswirkung verschiedener Adsorbentien					PCL 1266

Fig. 7 : Effets de désulfuration de différents adsorbants

Druckabfall
Aktivkohle
Oxykokspelletts
Torfkoks
Hüttenkoks
Körnung 4-5 mm
Strömungsgeschw.

Perte de charge
Charbon actif
Boulettes d'oxycoke
Coke de tourbe
Coke sidérurgique
Granulométrie : 4-5 mm
Vitesse d'écoulement

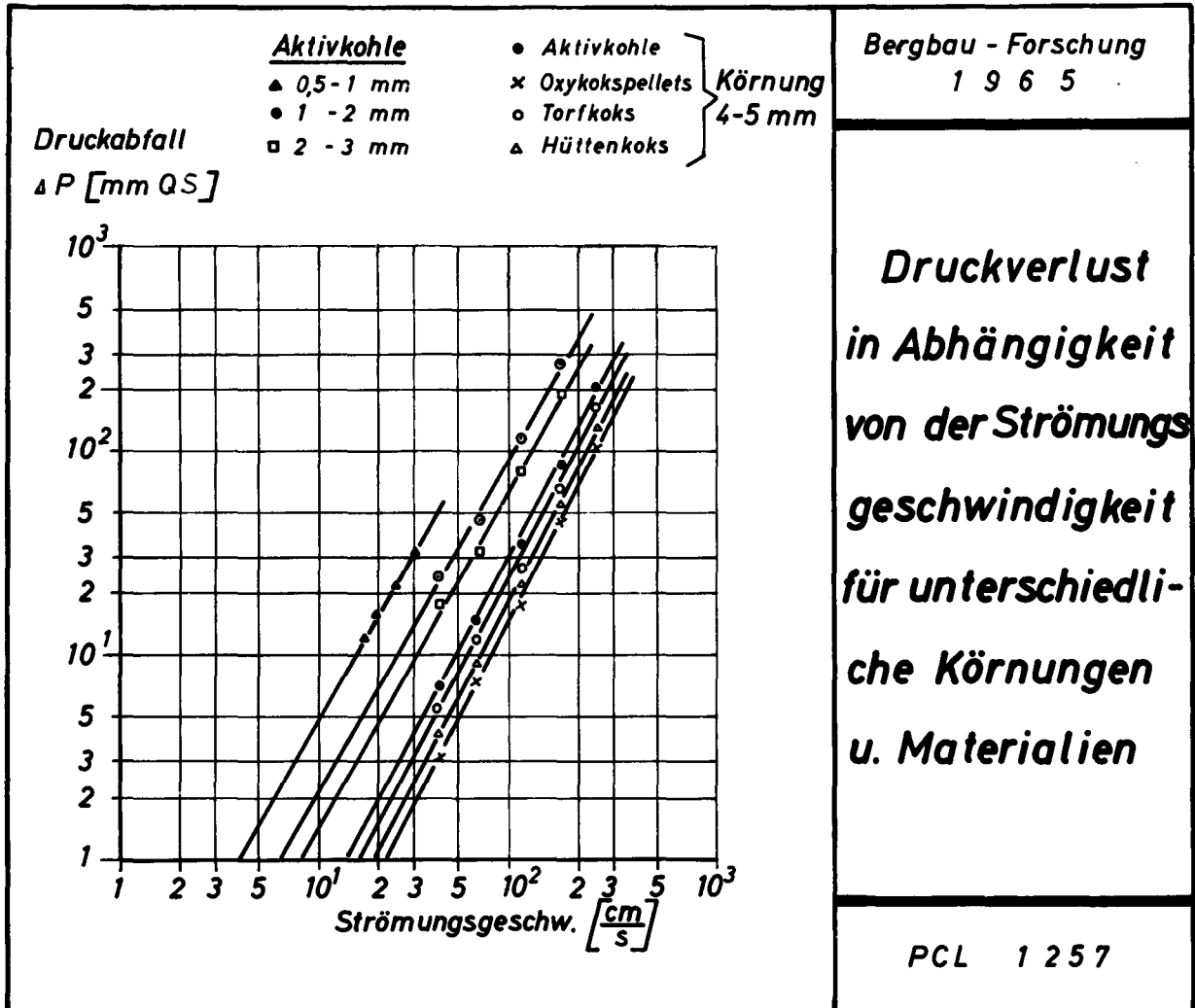


Fig. 8 : Perte de charge en fonction de la vitesse d'écoulement pour différentes granulométries et matières

1 SiO_2 (Silikagel) + Katalysator PC 100
2 Al_2O_3 (Girdler-Kontakt) + Katalysator
PC 100
3 Aktivkohle, eisenhaltig + Katalysator
PC 100

1 SiO_2 (silicagel) + catalyseur PC 100
2 Al_2O_3 (contact Girdler) + catalyseur
PC 100
3 Charbon actif, matière ferreuse +
catalyseur PC 100

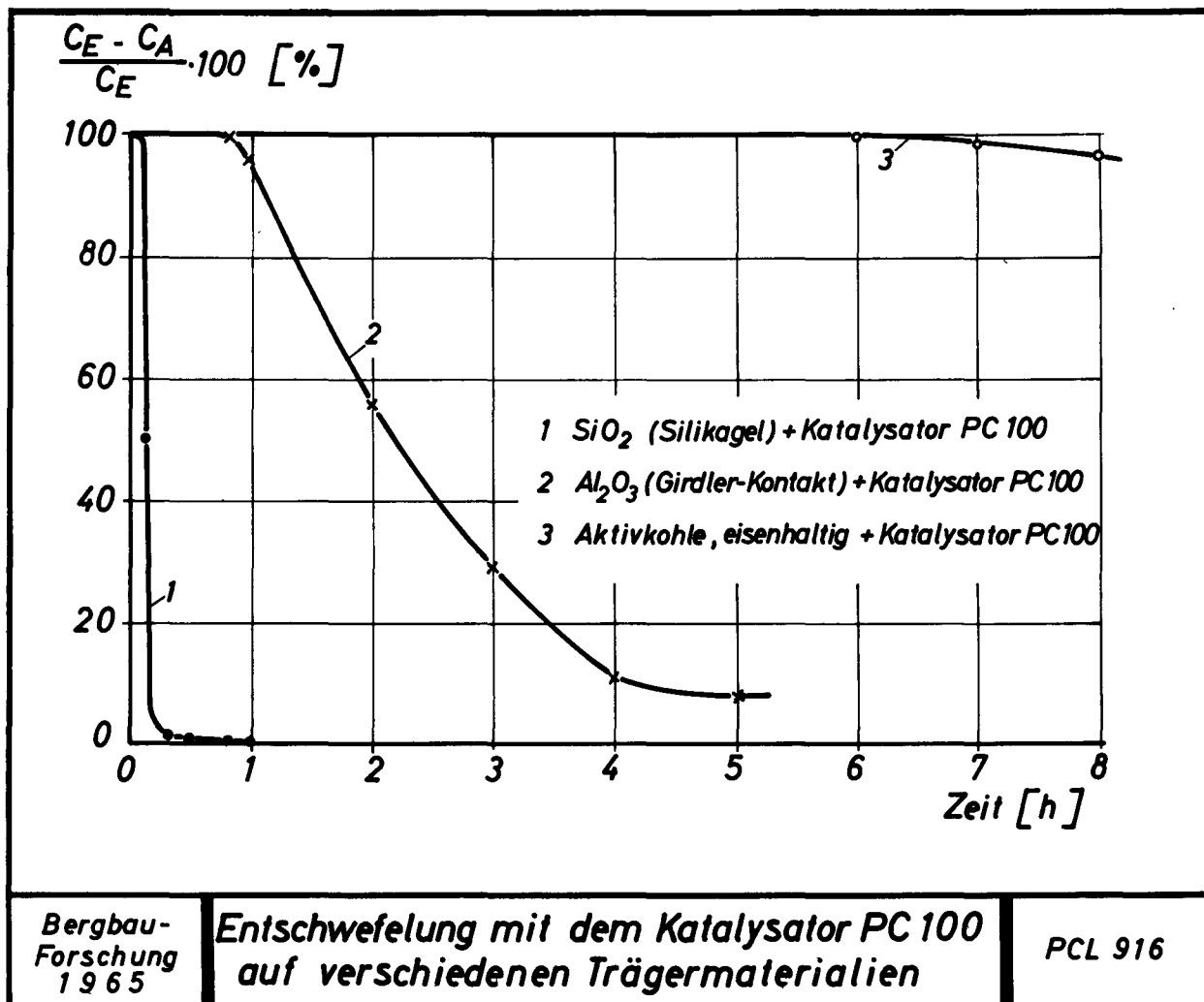


Fig. 9 : Désulfuration avec le catalyseur PC 100 sur différents supports

Entschwefelungsgrad
Körnung
SO₂-Konzentration
Versuchstemperatur
Katalysator
Versuchszeit

Degré de désulfuration (%)
Granulométrie
Concentration en SO₂
Température d'essai
Catalyseur
Temps d'essai

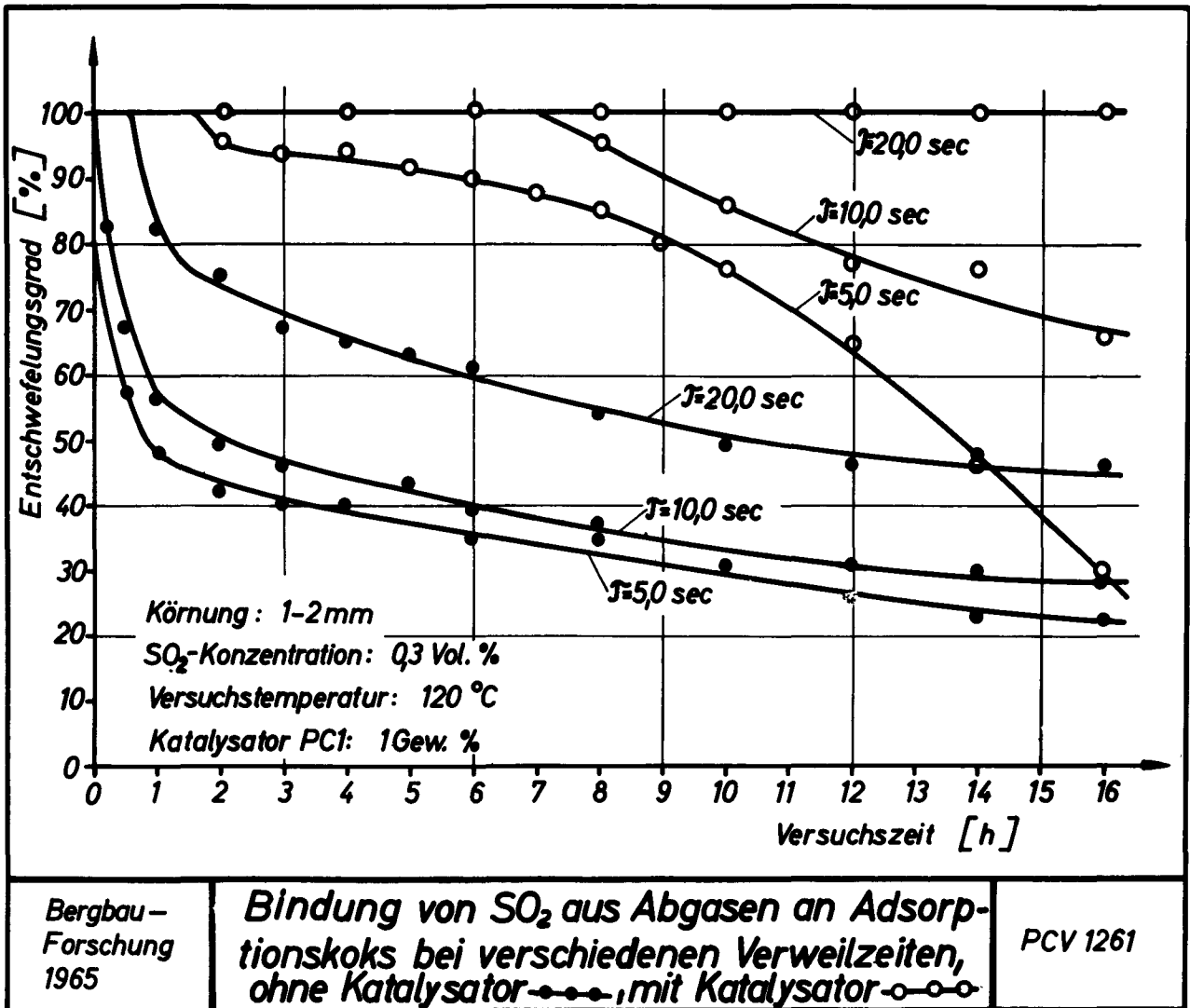


Fig. 10 : Fixation du SO₂ des gaz de fumées sur du coke adsorbant pour différents temps de séjour, sans catalyseur —●—●—●— avec catalyseur —○—○—○—

Entschwefeltes Abgas (m³)
Adsorptionskoks (kg)
Körnung
SO₂-Konzentration
Versuchstemperatur
Katalysator
(1 Gew. %)
Abgasmenge
SO₂-Beladung
1 ohne Katalysator
2 mit Katalysator
Verweilzeit

Gaz de fumées désulfurés (m³)
Coke adsorbant (kg)
Granulométrie
Concentration du SO₂
Température d'essai
Catalyseur
(1 % en poids)
Quantité de gaz de fumées
Concentration en SO₂
1 sans catalyseur
2 avec catalyseur
Temps de séjour

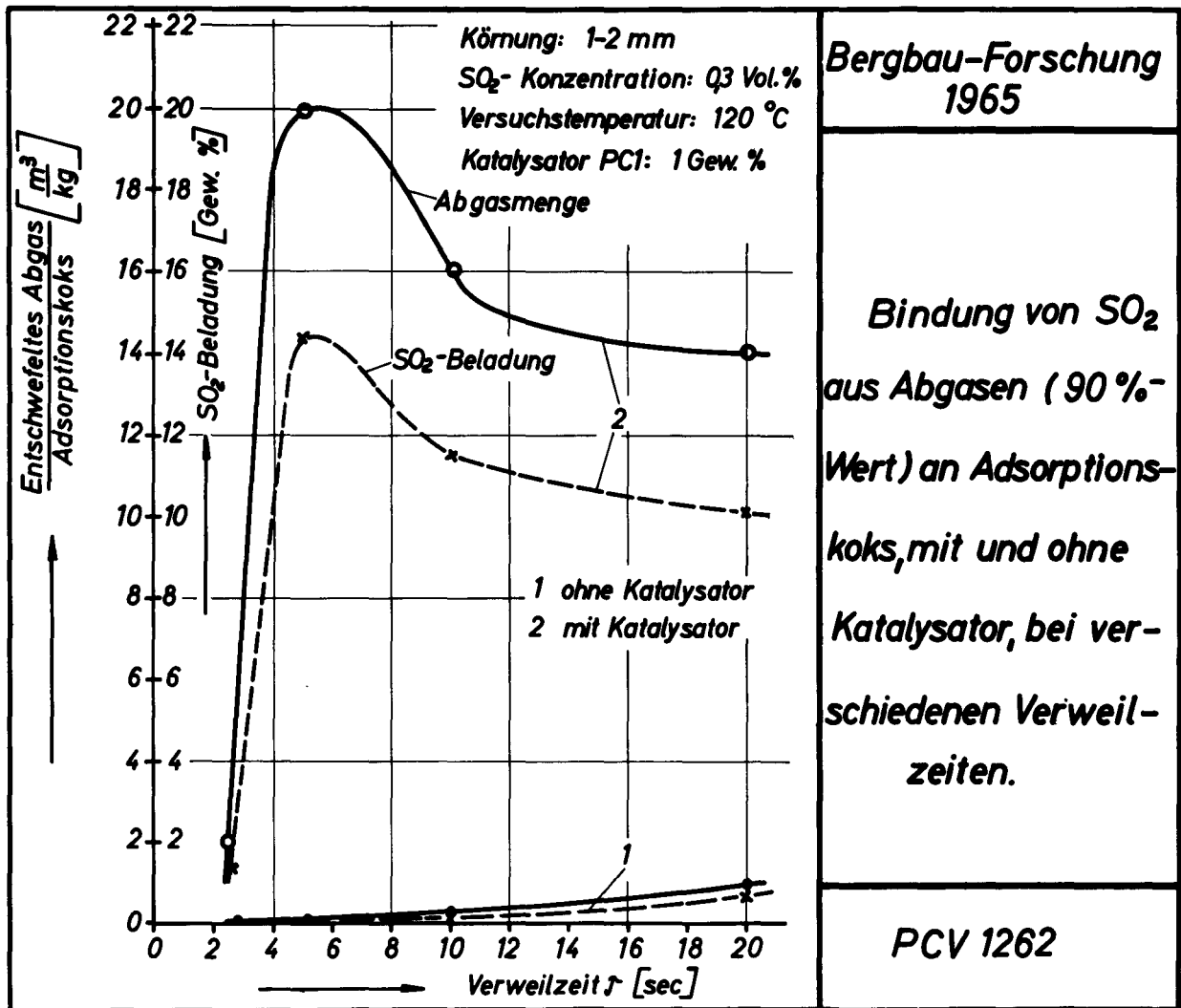


Fig. 11 : Fixation du SO₂ des gaz de fumées (90 %) sur du coke adsorbant, avec ou sans catalyseur, pour différents temps de séjour

Rauchgas-Durchsatz
Temperatur
Entschwefelung : 90%-Wert
Verfahrensweise
SO₂-Konzentration
Wanderschicht
Mit 1 Gew. % Katalysator
Ohne Katalysator
Anlagengröße
Adsorptionskoks-Umlauf

Quantité de gaz de fumées traitée
Température
Désulfuration : 90 %
Procédé
Concentration en SO₂
Couche en mouvement
Avec catalyseur 1 % en poids
Sans catalyseur
Dimension de l'installation
Coke adsorbant utilisé

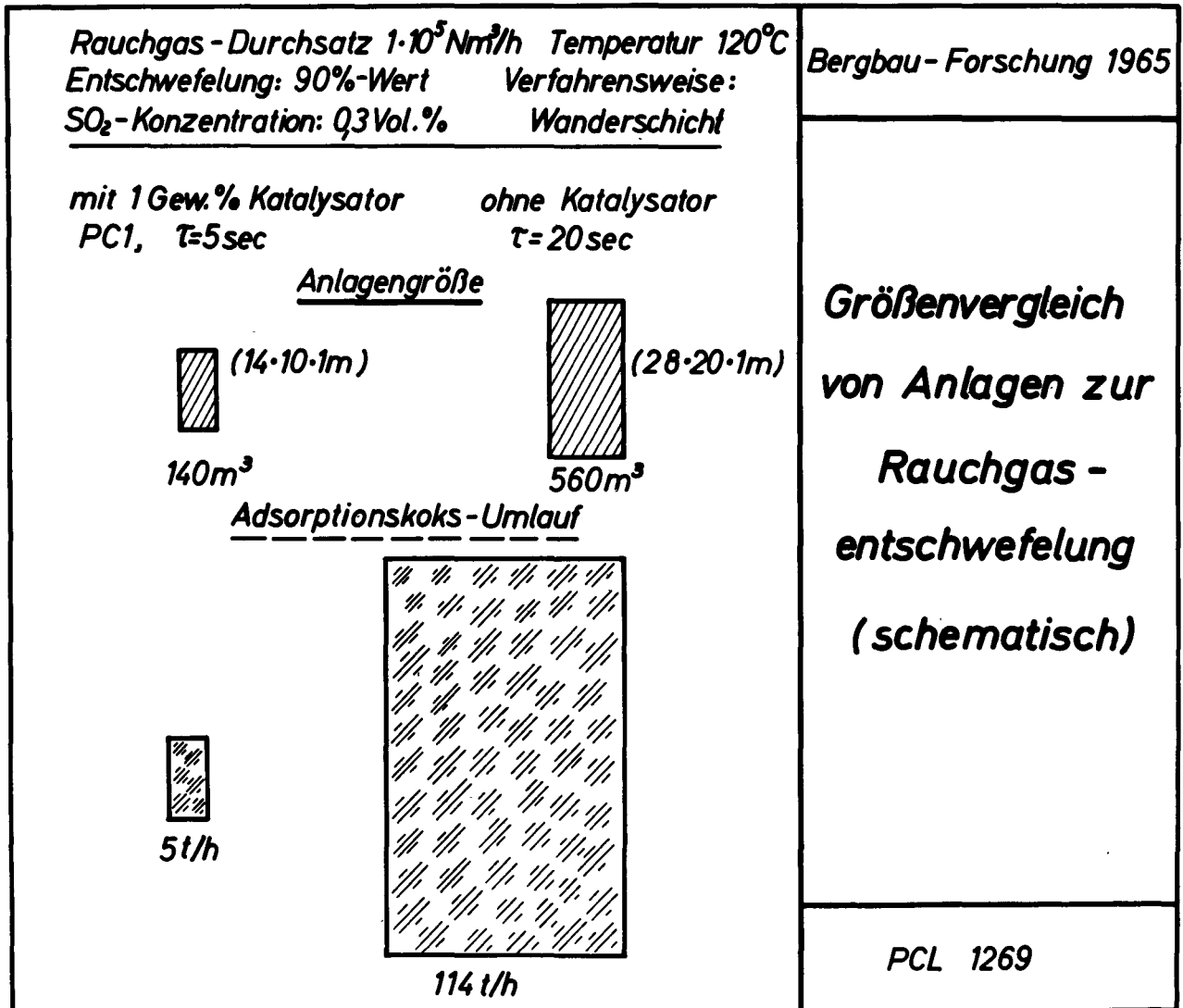


Fig. 12 : Comparaison des dimensions d'installations pour la désulfuration des gaz de fumées (schéma)

Metalloxyd
Temperaturbereich bei Entschwefelung
Verfahrenstechnik
Regeneration
Produkte
Rieselwolke
Umsatz mit NaOH-Luft
Reduktion mit H₂ oder CH₄
Rieselwolke oder Festschicht
Thermisch bei 650°
Dolomit
Flugstaubwolke

Oxyde métallique
Gammes de température de désulfuration
Technologie
Régénération
Produits
Nuage de ruissellement
Réaction avec NaOH et air
Réduction avec H₂ ou CH₄
Nuage ou couche solide
Thermique à 650°
Dolomie
Nuage de poussières volantes

<i>Metalloxyd</i>	<i>Temperaturbereich bei Entschwefelung [°C]</i>	<i>Verfahrenstechnik</i>	<i>Regeneration</i>	<i>Produkte</i>
α Mn_2O_3	120-150 , 320-340	Rieselwolke	Umsatz mit NaOH - Luft	H_2SO_4
Al_2O_3 + Alkali	120-150 , 320-340	Rieselwolke	Reduktion mit H_2 oder CH_4	$S + H_2S$
α Fe_2O_3	350-450	Rieselwolke oder Festschicht	thermisch bei 650°	$SO_3 + SO_2$
Dolomit	800-1000	Flugstaubwolke	-	$CaSO_4$ $MgSO_4$
<i>Bergbau-Forschung 1965</i>	<i>Entschwefelungsverfahren mit Metalloxyden bzw. Carbonaten</i>			<i>PCL 899</i>

Fig. 13 : Procédés de désulfuration avec des oxydes métalliques ou des carbonates

Abgas	Gaz d'échappement
Wasser	Eau
Ventil	Soupape
Rauchgase (Kamin)	Gaz de fumées
Brennkammer	Chambre de combustion
Kohle	Charbon
Luft	Air
Zyklon	Cyclone
Asche	Cendres
Flugasche	Cendres volantes
Beheizbares Reaktionsrohr 400-900° C	Tube de réaction pouvant être chauffé à 400-900° C
Dolomit	Dolomie
Zuteilung	Dosage
Druckluft	Air comprimé
A - Gasprobenahmestutzen	A - Manchons de prise d'échantillons de gaz
R - Thermostellen	R - Points thermiques
S - Feststoffprobenahme	S - Prise d'échantillons
B - Gasmengenmessung	B - Mesure des quantités de gaz
WR - Wasserringpumpe	WR - Pompe d'eau à anneau

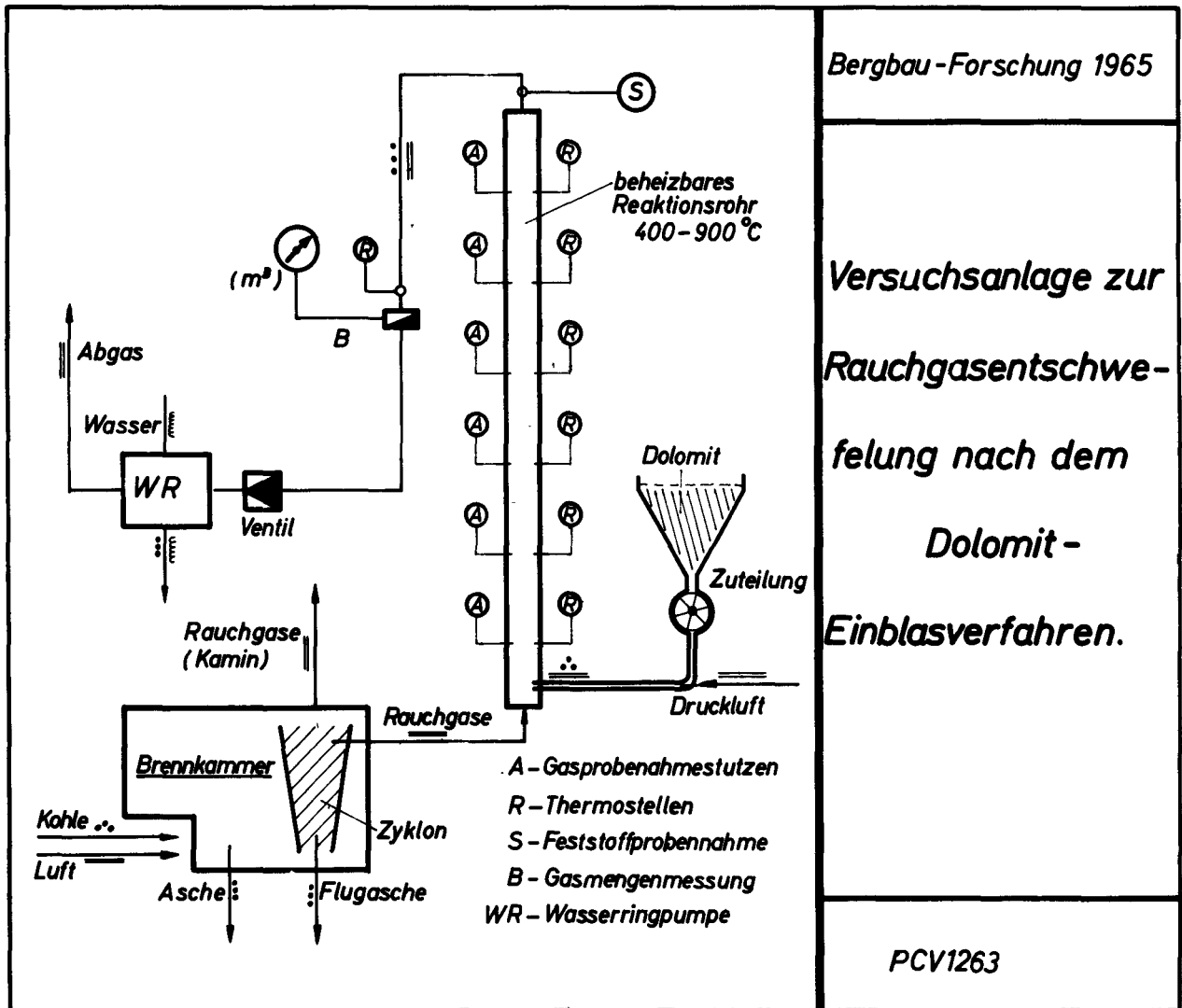
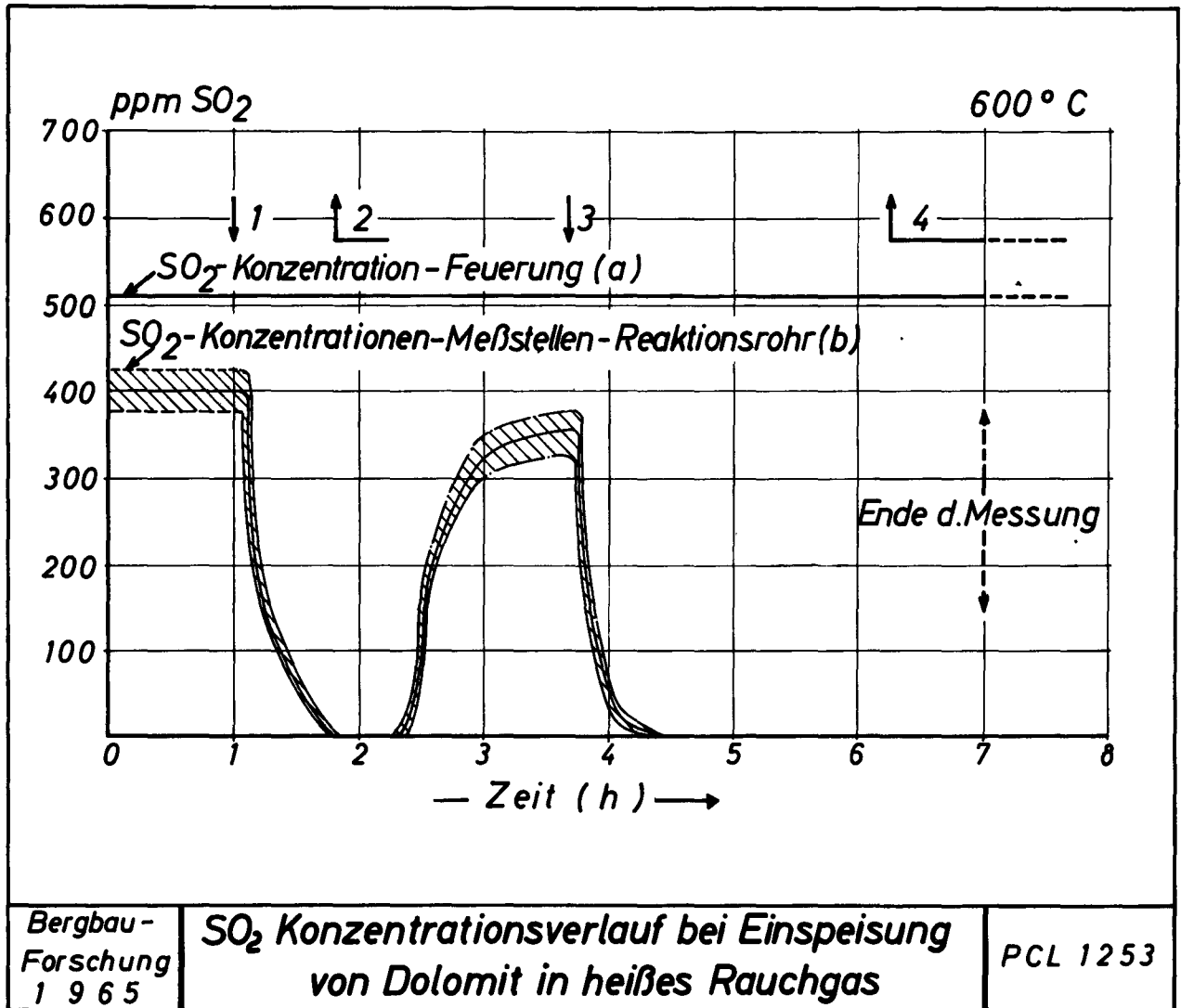


Fig. 14 : Installation d'essai pour la désulfuration des gaz de fumées avec insufflage de dolomie

SO₂-Konzentration-Feuerung
SO₂-Konzentrationen-Meßstellen-
Reaktionsrohr
Ende d. Messung
Zeit

Concentration en SO₂-Foyer
Concentrations en SO₂- Points de
mesure - Tube de réaction
Fin de la mesure
Temps



Bergbau-
Forschung
1 9 6 5

**SO₂ Konzentrationsverlauf bei Einspeisung
von Dolomit in heißes Rauchgas**

PCL 1253

Fig. 15 : Courbe de la concentration en SO₂ pendant l'introduction de dolomie dans les gaz de fumées chauds

Entschwefelungsgrad
Versuchstemperatur 900 °C
Stöchiometr. Quotient Dolomit/SO₂

Degré de désulfuration
Température d'essai 900° C
Quotient stœchiométrique dolomie/SO₂

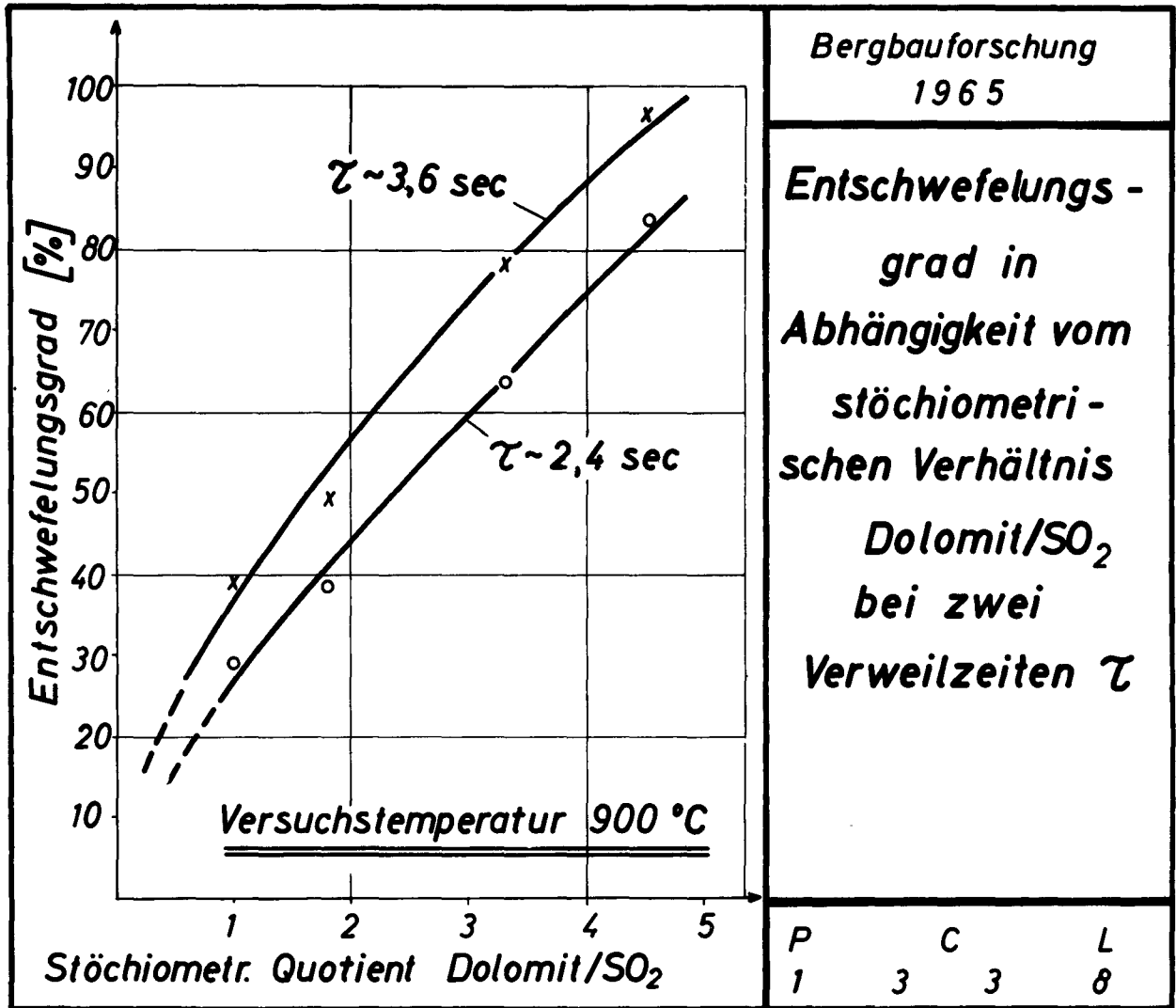


Fig. 16 : Degré de désulfuration en fonction du rapport stœchiométrique dolomie/SO₂ pour deux temps de séjour

Entschwefelungsgrad

1 Stöchiometr. Quotient Dolomit/SO₂

2 id.

Verweilzeiten

Versuchstemperatur

Degré de désulfuration

1 Quotient stœchiométrique dolomie/SO₂

2 idem

Temps de séjour

Température d'essai

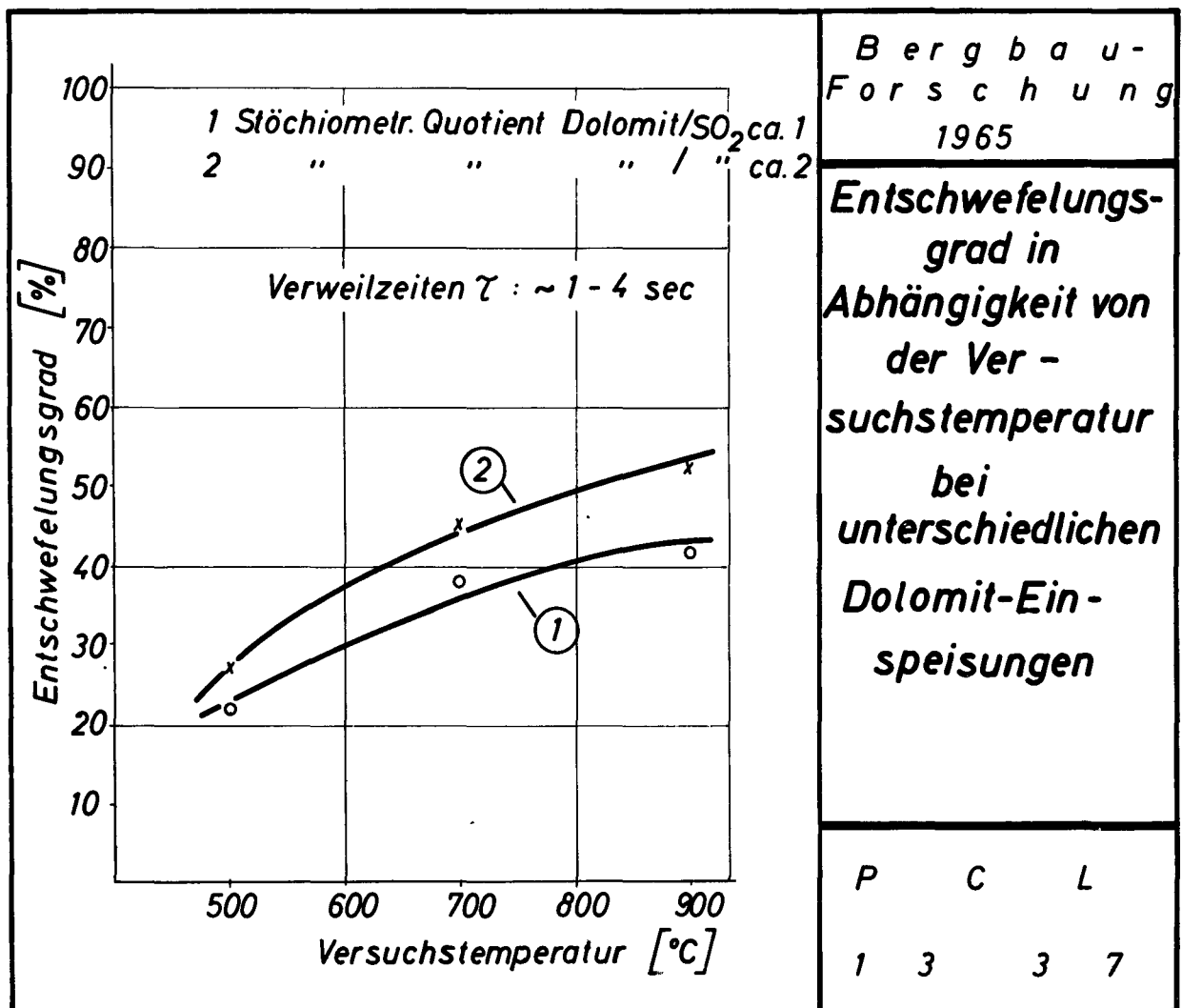


Fig. 17 : Degré de désulfuration en fonction de la température d'essai pour différentes alimentations en dolomie

Stöchiometr. Quotient Dolomit/SO₂
Verweilzeit

Quotient stoéchiométrique dolomie/SO₂
Temps de séjour

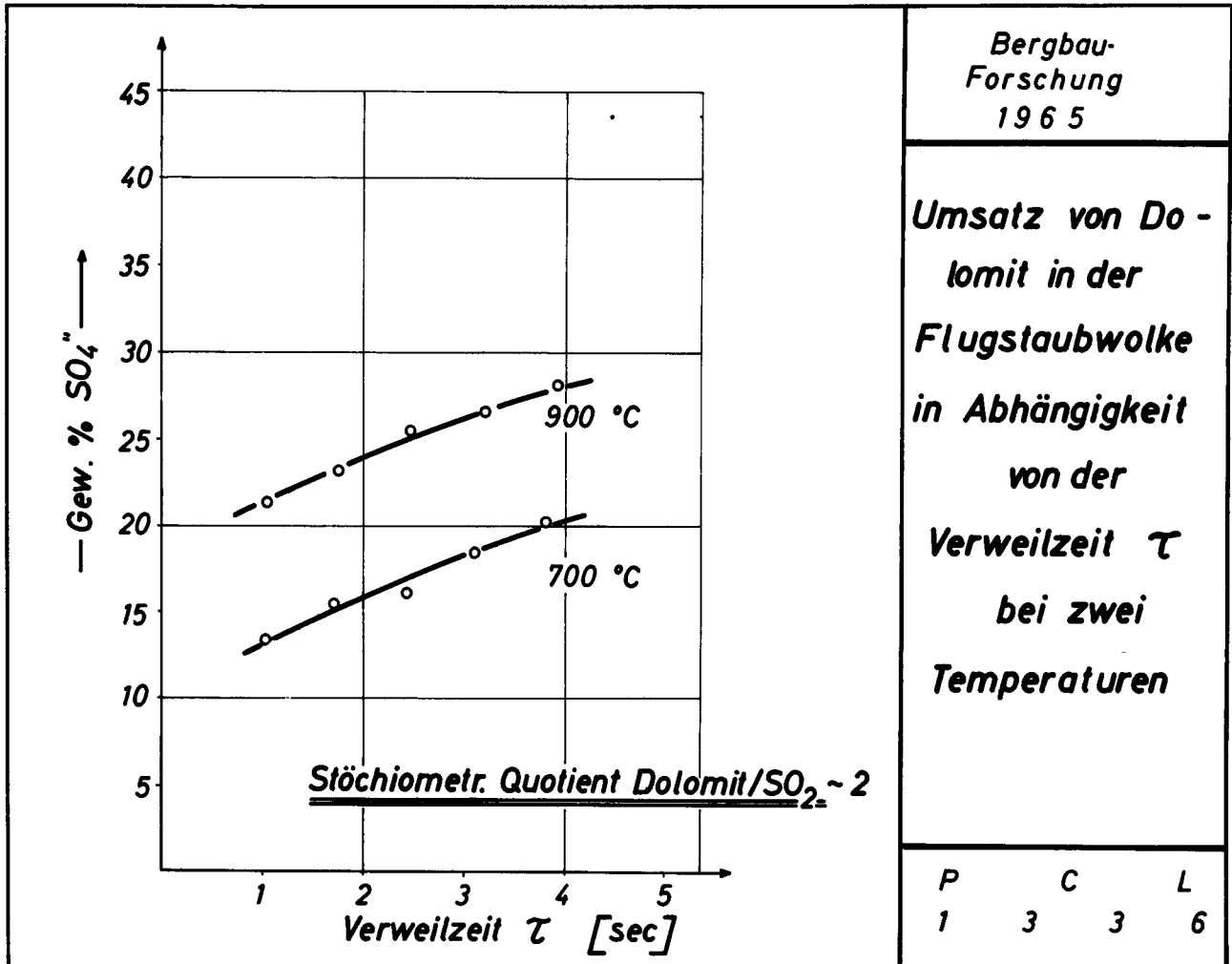


Fig. 18 : Réaction de la dolomie dans le nuage de poussières volantes en fonction du temps de séjour pour deux températures

**Publications technico-économiques de la Commission
des Communautés européennes dans le domaine du charbon**

Doc. n°	Titre	Année	Langues	Prix en unités de compte
9591/1/59/1	Creusement rapide de galeries dans le rocher et dans le charbon	1959	a	2,50
6470/2/60/1	Mesures de rationalisation dans les charbonnages	1960	a, f	2,50
11.848/2/66/1	Mesures de rationalisation et de modernisation dans les charbonnages des bassins de la Sarre et de la Lorraine	1966	a, f	3,00
	Le grisou et les moyens de le combattre			
	Deuxième journée d'information du 10 février 1967 à Luxembourg	1968	a, f	2,50
13909	Réunion technique de la commission de recherches charbon du 10 au 12 avril 1967 à Essen	1967	a, f	2,50
	Recueils de recherches Charbon			
11466/2/65/1	N° 1 Chargement des fours à coke avec du charbon préchauffé	1966	a, f	1,50
11734/2/66/1	N° 2 Combustion du charbon	1966	a, f, i, n	1,50
11735/2/66/1	N° 3 Inflammation et combustion de charbon gras sur grille	1966	a, f, i, n	1,50
12546/2/66/1	N° 4 Mécanisation du creusement au rocher - Machine de creusement des galeries SVM 40	1966	a, f	1,50
12633/2/66/1	N° 5 Chaudière « Package » à tube d'eau à grille oscillante	1966	a, f	1,50
12634/2/66/1	N° 6 Chaudière « Package » à tube d'eau alimentée à charbon pulvérisé	1966	a, f	1,50
3934	N° 7 Dégagements instantanés I — CERCHAR	1966	a, f	1,50
3935	N° 8 Dégagements instantanés I — INICHAR	1966	a, f	1,50
3931	N° 9 Mise à l'épreuve de barrages et d'arrêts-barrages	1967	a, f	1,50
3936	N° 10 Télécontrôle et télécommande en taille havée	1967	a, f	1,50
4488	N° 12 Désulfuration des gaz de fumées des foyers au charbon	1968	a, f	1,50
	N° 13 Contraintes, mouvements et formation de cassures dans les roches encaissant les galeries en veine	1969	a, f, n (sous presse)	1,50
	N° 14 Chaudière de chauffage central à coke	1969	a, f, n (sous presse)	1,50
	N° 15 Étude sur le tirage des cheminées sous l'influence de rafales de vent		en préparation	
	N° 16 Recherches concernant les techniques de combustion des différentes catégories de charbon dans les poêles et petites chaudières		en préparation	
	N° 20 Recherches fondamentales sur la chimie et la physique des charbons et des cokes Rapport de synthèse I	1968	a, f (sous presse)	3,50
	N° 21 Commandes hydrostatiques pour des installations d'abattage de charbon	1968	a, f, n (sous presse)	1,50
	N° 22 Recherches sur les pressions des terrains I — Steinkohlenbergbauverein.		en préparation	
	N° 23 Recherches sur les pressions des terrains I — CERCHAR. Rapport général	1968	a, f (sous presse)	1,50
	N° 24 Recherches concernant les mouvements de terrains au voisinage des galeries		en préparation	
	N° 25 Mécanique des terrains houillers dans le cas de déformations planes		en préparation	
	N° 26 Étude concernant le gisement, le dégagement du grisou et les moyens de le combattre, effectuée dans les mines des Pays-Bas	1968	a, f, n (sous presse)	1,50
	N° 27 Étude des pressions de terrain en relation avec les dégagements instantanés de grisou	1969	a, f, n (sous presse)	1,50

Des exemplaires supplémentaires du présent recueil tout comme les publications mentionnées plus haut peuvent être commandés à

l' Office central de vente des publications des Communautés européennes
37, rue Glesener
LUXEMBOURG

