

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48718

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono 01.XII.1959 (P 92 527)

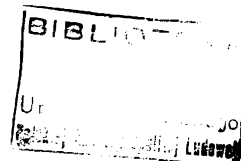
Pierwszeństwo 30.XII.1958 dla zastrz. 1 i 3
15.IX.1959 dla zastrz. 2, 4—6
Norwegia

Opublikowano: 15.XII.1964

Kl. ~~12 i, 10~~

MKP C 01 b

UKD



Właściciel patentu: Elektrokemisk A/S, Oslo (Norwegia)

Sposób usuwania fluorowodoru z gazów pochodzących z elektrolitycznych wanien do otrzymywania aluminium metodą elektrolizy stopionych soli

1

Gazy odpadowe z elektrolitycznych pieców do wytwarzania aluminium przez elektrolizę stopionych soli zawierające oprócz CO_2 i CO także HF i tlenki siarki. Ponieważ gazy te zawierają związki fluoru działające silnie korodująco, mogą one wywoływać tak wielkie szkody w roślinności wokół fabryk produkujących aluminium, że władze w wielu miejscowościach nakazały oczyszczanie gazów przed wypuszczeniem ich do atmosfery. Z drugiej zaś strony te gazy odpadowe są bardzo wartościowe ze względu na wysoką zawartość fluorowodoru, a zatem mogą one stanowić źródło fluoru, który przerabiany na kriolit jest jak wiadomo, niezbędnym do otrzymywania aluminium metodą elektrolizy stopionych soli. Otrzymany kriolit korzystnie jest zatem zwracać do obiegu.

Odzyskiwanie fluorowodoru zazwyczaj prowadzi się przez absorbowanie fluorowodoru z gazów w rozcieńczonym roztworze sody. Tworzy się wówczas NaF , który następnie przeprowadza się w kriolit, np. przez wytrącenie glinianem sodowym. Wspomniane gazy zawierają jednak także dwutlenek siarki, który zostaje zaabsorbowany przez roztwór sody wraz z fluorowodorem. Oznacza to znaczny wzrost zużycia sody i w konsekwencji prowadzi do strat reagentu, gdyż część utworzonego siarczynu sodowego także wytrąca się razem z kriolitem do tego stopnia zanieczyszczając ten ostatni, że uniemożliwia zwracanie go do pieców elektrolitycznych.

2

Aby zapobiec absorpcji tlenków siarki i w ten sposób osiągnąć selektywną absorpcję fluoru proponowano także przemywanie roztworami kwaśnymi, np. według norweskiego opisu patentowego nr 89255, według którego stosuje się roztwór przemysłowy o wartości pH wynoszącej poniżej 7, korzystnie poniżej 5, przez dodawanie alkaliów np. sody tylko w takich ilościach, że tworzą się kwaśne fluorki. W ten sposób osiąga się selektywną absorpcję HF , podczas gdy tlenki siarki pozostają w gazach. Jednakże jest bardzo trudno prowadzić stałą kontrolę wartości pH cieczy przemysłowej, a ponieważ koniecznym dla prawidłowego biegu procesu jest dodawanie alkaliów w takich ilościach, żeby utrzymać wartość pH w obrębie pewnych granic, metoda ta ma pewne niedogodności.

W obu wyżej opisanych procesach koniecznym jest także zwracanie do obiegu roztworu przemysłowego w celu osiągnięcia dostatecznego stężenia fluorowodoru, gdyż w przeciwnym razie proces byłby nieekonomiczny. Z tego powodu urządzenie absorpcyjne stosowane do przemywania gazów piecowych z produkcji aluminium musi być skonstruowane tak, ażeby zapewniało możliwość stosowania wielkiej szybkości cieczy w stosunku do szybkości gazu, w celu umożliwienia dostatecznego zetknięcia faz gazowej i ciekłej. Zazwyczaj proces prowadzi się tak, żeby otrzymać roztwór o zawartości NaF 30 — 35 g/litr, co odpowiada 13,6 — 15,8 g F na litr. W celu ekonomicznego wyko-

rzystania urządzenia do otrzymywania kriolitu, stężenie F w cieczy przemylającej powinno być nie mniejsze od około 5 g F na litr.

Stwierdzono, że można otrzymać roztwór o dostatecznym, a nawet wyższym stężeniu fluorowodoru od stężenia uzyskiwanego w dotychczasowych sposobach, przy zastosowaniu wody jako cieczy przemylającej gazy, jeżeli proces absorpcji poprowadzi się w jednej lub kilku kolumnach wyposażonych w półki perforowane, w których stosunek

przepływu cieczy $\frac{V \text{ gaz}}{V \text{ ciecz}}$ reguluje tak, ażeby wynosił on co najmniej 5000.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się roztwory o stężeniu fluoru wynoszącym powyżej 50 g na litr bez zwracania roztworu do obiegu. Ten wynik odpowiada 97—99%-owej absorpcji zawartości HF w gazach, przy czym absorpcja SO_2 wynosi mniej niż 1%.

To wysokie stężenie fluoru otrzymuje się dzięki rozdzielaniu gazu w cieczy w postaci pęcherzyków i zachowaniu jednocześnie wspomnianego stosunku szybkości przepływu gazu do szybkości przepływu cieczy, to znaczy znacznie mniejszej szybkości przepływu cieczy od szybkości przepływu gazu. Wyliczenia wskazują, że w przypadku gazu pochodzącego z 100 wanień na 100 000 amperów, którą razem dostarczają w ciągu godziny około 48 000 Nm³ gazu o zawartości około 0,066% objętościowych HF , w celu otrzymania w roztworze opuszczającym urządzenie przemylające stężenia końcowego HF , do 20 g na litr potrzeba wody w ilości 1,41 m³ na godzinę, co odpowiada stosunkowi objętościowych szybkości przepływu gazu i cieczy:

$$\frac{V \text{ gaz}}{V \text{ ciecz}} = \frac{48000}{1,41} = 34100$$

w temperaturze 0°C i przy ciśnieniu 1 atmosfery. W przeliczeniu na temperaturę 50°C i ciśnienie 1 atmosfery stosunek ten wynosi:

$$\frac{V \text{ gaz}}{V \text{ ciecz}} = 40400$$

Tego stosunku między strumieniami gazu i wody nie można osiągnąć w kolumnach o zwykłym wypełnieniu, ponieważ nie mogą one dać stosunku

$\frac{V \text{ ciecz}}{V \text{ gaz}}$ wyższego od około 4—5000. Najczęściej

stosunek ten jest znacznie mniejszy od 1000, ponieważ nie można otrzymać zadawalającego zwilżania materiału wypełniającego.

Stwierdzono, że kolumny z półkami perforowanymi są bardzo odpowiednie do absorpcji fluorowodoru w wodzie, pomimo faktu, że maksymalny

podany w literaturze stosunek $\frac{V \text{ gazu}}{V \text{ cieczy}}$ wynosi

dla tych kolumn około 2380, czyli 1/15 wartości, którą wyżej podane wyliczenie wykazuje jako konieczną.

Mimo faktu, że literatura podaje 2,380 jako ma-

ksymalny stosunek $\frac{V \text{ gaz}}{V \text{ ciecz}}$ dla kolumn o perfo-

rowanych półkach, podczas gdy stosunek wynoszący około 34.100 był niezbędny w celu osiągnięcia znacznego stężenia HF w wodzie przemylającej, kontynuowano doświadczenia z kolumnami o perforowanych półkach zwiększając stopniowo stosunek objętościowy szybkości przepływu gazu i cieczy. Zwiększenie to osiągano przez ścisłe dozowanie strumieni gazu i cieczy doprowadzanych do kolumny. W czasie tych doświadczeń stosunek objętościowy szybkości przepływu gazu i cieczy wzrastał do powyżej 50.000 i uzyskiwano stężenie fluoru powyżej 50 g F na litr. Stężenie to przekracza znacznie stężenie 5 g na litr uznawane jako dolna granica przy procesach przerabiania kriolitu. Ta dolna granica 5 g F na litr odpowiada stosunkowi objętościowemu szybkości przepływu gazu i cieczy w kolumnie wynoszącemu co najmniej 5.000.

Stosując kolumnę z 6 perforowanymi półkami otrzymano absorpcję HF powyżej 97%, 27—28 g F na litr w cieczy odprowadzanej i mniej niż 1% absorpcji SO_2 . Stosunek objętościowy gazu i cieczy osiągnął powyżej 50000 m³ gazu na 1 m³ cieczy. Temperatura w wieży absorpcyjnej wynosiła 45°C. Wydajność może wzrosnąć przy zwiększaniu ilości półek. Można dlatego też stosować korzystnie większą ilość szeregowych kolumn. Wydajność może również wzrastać przez obniżenie temperatury, gdyż prężność równowagowa HF nad roztworem jest wtedy mniejsza. Niższą temperaturę w wieży absorpcyjnej otrzymuje się przez wstępne oziębienie gazu w stanie suchym, to jest bez wtryskiwania wody. Takie oziębienie gazu można osiągnąć za pomocą wymiennika ciepła lub przez naturalną stratę ciepła w przewodach, prowadzących do urządzenia absorpcyjnego. Zetknięcie pomiędzy gazem i cieczą można także poprawić środkami mechanicznymi, jak mieszanie i tym podobne. Można także korzystnie przepuścić gaz przez odpylacz i (lub, albo) stosować oziębianie kolumny, w której gaz zwilża się przed doprowadzeniem do urządzenia przemylającego.

Sposób według wynalazku nie wymaga zwracania roztworu do obiegu, dzięki czemu urządzenie absorpcyjne jest znacznie prostsze i tańsze o koszty budowy i działania pomp koniecznych do zwracania do obiegu.

Korzystnie jest, jeżeli kolumna z perforowanymi półkami rozszerzana jest ku dołowi, gdyż w ten sposób dolna jej część może działać jak cyklon. Przez rozpylenie przemylającej cieczy w tej części kolumny następuje wstępne oczyszczanie gazu na mokro. Jeśli to jest pożądane, ta dolna część kolumny może być także zaopatrzona w jedną lub kilka półek, które mogą być przemylane rozpyloną cieczą. Jako ciecz przemylająca może być stosowana ciecz ze zbiornika do cieczy wychodzącej z kolumny, którą to ciecz prowadzi się do dolnej części kolumny we współprądzie z gazem. Można także stosować ciecz, która rozpuszcza składniki smoły. Takie wstępne oczyszczanie gazu zmniejsza zawartość pyłu i smoły w gazie przed przepusz-

czeniu go przez perforowane półki i kolumny, co daje ten efekt, że półki kolumny nie ulegają zatykaniu, a zatem polepsza się ogólny wynik absorpcji.

Stwierdzono także, że cząstki pyłu i smoły, unoszone z gazem wykazują dążność do osadzania na dolnej stronie półek, powodując stopniowo zatykanie otworów. Tego zatykania można uniknąć, jeśli w trakcie procesu zwilża się dolną stronę półek, wówczas cząstki pyłu i smoły nie przylegają do nich tak łatwo. Osiąga się to przez umieszczenie urządzenia w kształcie rozdzielacza pod każdą półką. Rozdzielacz składa się z dolnej cylindrycznej części o małej średnicy i górnej części stożkowej, której średnica zwiększa się w kierunku perforowanych półek, tak, że jego wylot okrywa całą powierzchnię perforowaną. Gaz przepływa wtedy przez rozdzielacz przed osiągnięciem perforowanych półek. Wodę dostarcza się następnie do dolnej strony półek przez rury włączone do cylindrycznej części rozdzielacza lub przez dysze w strumieniu gazu. Przestrzeń użytkowa rozdzielacza służy do zwięzania przekroju poprzecznego strumienia gazu do tego stopnia, że liniowa prędkość jego przepływu przez wąską część w normalnym procesie jest tak wysoka, że może on unosić jednocześnie całą ciecz wchodzącą do rozdzielacza. Wówczas woda wtryskiwana do rozdzielacza pod perforowane półki unoszona jest z gazem do warstwy cieczy na górnej stronie perforowanych półek, wskutek czego te ostatnie są cały czas zwilżane na swojej dolnej stronie, tak, że cząsteczki pyłu i smoły nie przylegają. Niezależnie od tego półki przemywane są dokładnie i w sposób ciągły za pomocą kropli cieczy, które uderzają o półki. Cząstki zanieczyszczeń uchodzą z gazem do warstwy cieczy na górnej stronie półek razem z przemywającą cieczą. Rozdzielacz przeciwdziała także skapywaniu cieczy z półki na półkę, które zawsze zachodzi w zwykłych perforowanych półkach kolumn jako konsekwencja nieuchronnego rytmicznego ruchu cieczy na półkach. Rozdzielacz całkowicie eliminuje niekorzystne zjawisko tego skapywania, ponieważ ciecz zostaje automatycznie zawracana na odpowiednie półki przez strumień gazu.

Opisany rozdzielacz reguluje także szybkość przepływu znajdującej się w kolumnie cieczy przemywającej, która to szybkość jest bardzo mała w stosunku do szybkości gazu. Rozdzielanie tej cieczy można jeszcze polepszyć przez zastosowanie dysz do doprowadzania cieczy do rozdzielacza.

Takie same efekty można osiągnąć jeśli rozdzielacz zastąpi się gładką półką z otworem.

Stwierdzono także, że korzystnie jest umieścić łapacz kropli powyżej każdej perforowanej półki. Te łapacze kropli zbierają większą część kropli unoszonych przez strumień gazu, w czasie jego przepływu przez warstwę cieczy na perforowanych półkach. Efekt ten ma miejsce nawet w przypadku jeśli łapacze kropli są umieszczone bardzo blisko warstwy cieczy. Dzięki temu staje się możliwe zachowanie stosunkowo niewielkiej odległości między perforowanymi półkami bez ryzykowania pogorszenia absorpcji gazu, ponieważ ciecz jest unoszona przez gaz.

Gdy unoszenie cieczy zmniejsza się, to łapacz kropli zwiększa efekt przeciwprądu dzięki czemu kolumna staje się bardziej wydajna do celów absorpcyjnych. Występuje także nieoczekiwane duży wzrost ilości gazu bez zwiększenia ilości unoszonej cieczy. Łapacze kropli powinny być skonstruowane tak, żeby nie zatykały się cząstkami pyłu i smoły, które mogą być unoszone z gazem.

Stwierdzono także, że sprawność kolumny może być jeszcze polepszona, jeśli do woju doda się środków powierzchniowo-czynnych. Dodatek tych środków powoduje, że cząsteczki pyłu i smoły są lepiej zwilżane, a zatem oczyszczanie staje się bardziej skutecznym. Perforowane półki są również lepiej zwilżane przez przemywającą ciecz. Dobre zwilżanie cząstek i półek powoduje że cząstki smoły i pyłu nie przylegają tak łatwo do perforowanych półek, a zatem tendencja do zatykania się tych ostatnich wyraźnie maleje.

Na rysunku pokazano pionowy przykrój kolumny 1 o perforowanych półkach 2 do stosowania sposobu według wynalazku. Wodę do przemywania dostarcza się układem rur 3 i wtryskuje pod perforowane półki dyszami 4 wmontowanymi w rozdzielacz. Kolumna wyposażona jest w rury przelewowe 5 i 6 odpowiadające różnym perforowanym półkom oraz łapacze kropli 7, z których każdy jest umieszczony nad odrębną półką. Gaz wprowadza się stycznie przez rurę wlotową 8. Kierunek przepływu gazu wskazują strzałki. Woda wzbogacona w HF opuszcza kolumnę rurą 9 i zbiera się w zbiornikach 10. Gaz opuszcza kolumnę rurą 11. Styczne wprowadzenie gazu do kolumny wywołuje jak wspomniano taki skutek, że dolna część kolumny działa jak cyklon. To wstępne oczyszczanie może zachodzić na sucho lub na mokro. W tym ostatnim przypadku wodę tłoczy się ze zbiornika 10 za pomocą pompy 12 i wtryskuje do strumienia gazu dyszą 13. Wstępne oczyszczanie w tej niższej części kolumny można, jeśli to jest pożądane, polepszyć przez umieszczenie w tej części dodatkowych perforowanych półek z rozdzielaczami lub bez i łapaczami kropli i przemywanie tych półek cieczą ze zbiornika 10.

Opisany sposób jest specjalnie przeznaczony do regeneracji fluoru z gazów z pieców do produkcji aluminium, lecz naturalnie można go stosować do oczyszczania innych rodzajów gazów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania fluorowodoru z gazów pochodzących z elektrolitycznych wanień do otrzymania aluminium metodą elektrolizy stopionych soli, przez absorpcję fluorowodoru w wodzie, przy zastosowaniu zasady przeciwprądu, znamienny tym, że proces absorpcji prowadzi się w jednej lub kilku kolumnach, z perforowanymi półkami, w których stosunek szybkości przepływu cieczy do szybkości przepływu gazu

$\frac{V_{\text{gaz}}}{V_{\text{ciecz}}}$

wynosi co najmniej 5000.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wprowadzany do kolumny gaz oczyszcza się

wstępnie od zanieczyszczeń mechanicznych w kolumnie poniżej strefy absorpcji sposobem suchym lub sposobem mokrym przez jego zetknięcie z cieczą pochodzącą z absorpcji.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że gaz oziębia się przed wprowadzeniem go do kolumny.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że dolną stronę perforowanych półek przemywa się wodą wtryskiwaną do kolumny pod każdą półką, wskutek czego woda ta jest unoszona przez przechodzące do góry gazy, które prowadzi się

wraz z wodą przez rurę umieszczoną pod każdą perforowaną półką do stożka, którego wlot obejmuje całą perforowaną powierzchnię półki.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu zabezpieczenia wody z zaabsorbowanym fluorowodorem przed unoszeniem jej przez gazy z półki na półkę, stosuje się łapacze kropli, umieszczone nad każdą perforowaną półką.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do wody dodaje się substancje powierzchniowo-czynne, które zmniejszają możliwość osadzania się pyłu i smoły na półkach kolumny.

