

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 144 352

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 84 12 21 /P. 251142/

Pierwszeństwo: 83 12 23 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 85 10 08

Opis patentowy opublikowano: 89 03 31

CZŁONIA

Urząd Patentowy

Int. Cl.⁴ B01D 53/34

Twórca wynalazku: Manfred Weigel

Uprawniony z patentu: Davy McKee Aktiengesellschaft, Frankfurt /Republika
Federalna Niemiec/

SPOSÓB CHŁODZENIA GAZU SPALINOWEGO PRZED ODSIARCZANIEM W NISKIEJ TEMPERATURZE

Przedmiotem wynalazku jest sposób dalszego chłodzenia wstępnie ochłodzonego, zawierającego SO_2 gazu spalinowego o temperaturze skraplania kwasu siarkowego w zakresie $120-180^\circ\text{C}$, zwłaszcza w zakresie $140-170^\circ\text{C}$, przed odsiarczaniem w niskiej temperaturze.

Znane są liczne sposoby usuwania SO_2 z gazu spalinowego w niskiej temperaturze drogą absorpcji wodnymi roztworami lub zawiesinami. Według sposobu Wellman'a gaz spalinowy, zawierający SO_2 doprowadza się do zetknięcia z wodnym roztworem siarczynu sodowego, który przy tym pochłania SO_2 z gazu, częściowo tworząc wodosiarczyn sodowy. Absorpcja następuje w temperaturze np. około $50-55^\circ\text{C}$, toteż gorący gaz spalinowy najpierw chłodzi się do tej temperatury. Oczyszczony gaz spalinowy ma po opuszczeniu etapu absorpcji niemal temperaturę absorpcji. Aby mu podczas wypuszczania do atmosfery nadać wystarczającą siłę wyporu w kominie, należy go przed wlotem do komina ogrzać do temperatury około $80-100^\circ\text{C}$. Obowiązuje to dla wszystkich sposobów odsiarczania gazu spalinowego, wykorzystujących środowisko wodne do absorpcji SO_2 .

Zawierające SO_2 gazy spalinowe na ogół mają niską zawartość SO_3 , a w następstwie tego wykazują niską temperaturę rosy około $90-110^\circ\text{C}$. Te gazy spalinowe można po opuszczeniu kotła schłodzić bezproblemowo np. w podgrzewaczu powietrza na tyle, aby po przejściu elektrofiltru wykazywały np. temperaturę $120-130^\circ\text{C}$. Tylko w przypadku następnego chłodzenia gazu spalinowego do temperatury odsiarczania gazów spalinowych schłodzi się poniżej temperatury rosy. Jedynie ten etap chłodzenia wymaga zatem tworzywn konstrukcyjnych odpornych na korozję.

W przypadku gazów spalinowych, w których zawartość SO_3 - np. wskutek katalitycznie działających zanieczyszczeń w paliwach siarkonośnych - jest silnie zwiększona /np. $150-200 \text{ mg SO}_3/\text{m}^3$ - w odniesieniu do warunków normalnych, temperatura rosy wzrasta. Zwykle schłodzenie gazów spalinowych może przeto następować tylko do odpowiednio wyższej temperatury, np. do temperatury $170-200^\circ\text{C}$, jeżeli ma się uniknąć korozji. Jeśli dalsze chłodzenie gazu spalinowego

następuje z wykorzystaniem ciepła, to te etapy chłodzenia od wyższej temperatury do temperatury wlotowej gazów spalinowych do odsiarczania, tj. temperaturowej rozpiętości np. 130°C , muszą przebiegać w aparaturze odpornej na korozję. Z tego wynikają poważne koszty dodatkowo do nakładów na odsiarczanie gazów spalinowych. Ponieważ w przypadku wodnych sposobów odsiarczania gazów spalinowych, SO_3 w przeciwieństwie do SO_2 częstokroć oddziela się tylko częściowo, wykazuje odsiarczony gaz spalinowy nawet podwyższoną temperaturę rosy, toteż niezbędny jest większy wydatek ciepła na ponowne wyższe ogrzanie tego gazu przed ujściem do komina, abstrahując od zanieczyszczania powietrza przez nie oddzielony trójtlenek siarki.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu dalszego chłodzenia wstępnie ochłodzonego, gorącego, zawierającego SO_2 gazu spalinowego o temperaturze skraplania kwasu siarkowego w zakresie $120-180^{\circ}\text{C}$, zwłaszcza o temperaturze rosy w zakresie $140-170^{\circ}\text{C}$, przed odsiarczaniem w niskiej temperaturze /odsiarczanie mokre/, w którym unikłoby się podwyższonych nakładów na konstrukcyjne tworzywa odporne na korozję dla przypadku chłodzenia gazu spalinowego w zakresie temperatury od około 200 do 100°C . Nadto wspomniane gazy spalinowe po mokrym odsiarczaniu miałyby być ponownie ogrzane za pomocą nikłych ilości ciepła, by maksymalna ilość ciepła pozostała do dyspozycji dla wytwarzania pary. Ostatecznie też należałoby zawartość SO_3 w gazie spalinowym zmniejszyć na tyle, aby gaz ten po odsiarczeniu można było wypuścić do atmosfery.

Osiąga się ten cel za pomocą sposobu, który według wynalazku polega na tym, że wstępnie ochłodzony gaz spalinowy a/ w temperaturze powyżej temperatury rosy dalej chłodzi się do temperatury w zakresie $135-175^{\circ}\text{C}$, b/ do tego gazu spalinowego dla obniżenia temperatury rosy do temperatury $60-100^{\circ}\text{C}$ dodaje się amoniak i utworzony siarczan amonowy oddziela się w temperaturze $135-175^{\circ}\text{C}$, c/ po czym z gazu spalinowego w temperaturze powyżej obniżonej temperatury rosy odbiera się ciepło i d/ ciepło odprowadzone z tego gazu spalinowego przekazuje się w zasadniczej ilości spalinowemu gazowi odsiarczonemu.

Celowo przed obróbką w celu obniżenia temperatury rosy chłodzi się gaz spalinowy do temperatury w zakresie $135-175^{\circ}\text{C}$. Dochodzący z elektrofiltra, najpierw w podgrzewaczu powietrza wstępnie ochłodzony gaz spalinowy, chłodzi się przy tym do temperatury, która o bezpieczny odstęp np. $10-25^{\circ}\text{C}$ leży powyżej zadanej temperatury rosy, tak więc w tym etapie chłodzenia nie może wystąpić korozja. Odprowadzone w tym etapie ciepło można przekazywać odsiarczonemu gazowi spalinowemu.

Temperaturę skraplania kwasu siarkowego w gazie spalinowym obniża się następnie o $30-100^{\circ}\text{C}$, korzystnie o $40-70^{\circ}\text{C}$, do temperatury $60-100^{\circ}\text{C}$, usuwając SO_3 z tego gazu. W celu obniżenia temperatury rosy do gazu spalinowego dodaje się amoniak, a utworzony siarczan amonowy oddziela się od gazu spalinowego. Jeśli gaz spalinowy zawiera chlorowódor, to w przypadku odpowiedniego nadmiaru amoniaku oddziela się obok siarczanu amonowego również część utworzonego chlorku amonowego. Amoniak można zwłaszcza w postaci gazu, np. za pomocą jednej lub kilku dysz mieszających, dodawać do strumienia gazu spalinowego w ilości odpowiadającej zawartości SO_3 i ewentualnej zawartości HCl w gazie spalinowym. Utworzony siarczan amonowy korzystnie oddziela się i odprowadza ze strumienia gazu za pomocą elektrofiltru. Oddzielanie siarczanu amonowego zachodzi celowo w temperaturze około $135-175^{\circ}\text{C}$.

Następnie ten gaz o obniżonej temperaturze rosy chłodzi się do temperatury, która mieści się w bezpiecznym odstępie powyżej tej obniżonej temperatury rosy, tzn. na poziomie temperatury w zakresie $80-130^{\circ}\text{C}$.

Ciekły i ewentualnie odparowywalny nośnik ciepła korzystnie wprowadza się do obiegu w jednym lub kilku etapach chłodzenia gazu spalinowego, w etapie wymiany ciepła z przepływającym spalinowym gazem odsiarczonym i ewentualnie w wytwornicy pary. Przy tym nośnik ciepła ogrzewa się w etapie lub etapach chłodzenia gazu spalinowego, a ponownie stopniowo chłodzi się w wytwornicy pary i w etapie wymiany cieplnej. Nośnikiem ciepła może być np. woda pod ciśnieniem. Podczas cyrkulacji temperatura nośnika ciepła może wahać się między temperaturą z zakresu $115-185^{\circ}\text{C}$ a temperaturą z zakresu $70-110^{\circ}\text{C}$.

Oba etapy chłodzenia gazu i etap obróbki gazu w celu obniżenia temperatury rosy przeprowadza się w temperaturze powyżej temperatury rosy, toteż w etapach tych można stosować tanie tworzywa konstrukcyjne, takie jak stal węglowa. Jedynie w kolejno następującym, dodatkowym etapie chłodzenia, w którym gaz spalinowy dalej chłodzi się prawie do temperatury odsiarczania mokrego, przeprowadza się postępowanie w aparaturze z tworzywa odpornego na korozję, takiego jak grafit, stal stopowa lub materiał emaliowany. Z obniżenia temperatury skraplania kwasu siarkowego nieleuchronnie wynika też obniżenie temperatury rosy odsiarczonego gazu spalinowego, tak więc rozmiar ponownego ogrzewania jest określony przez niezbędną siłę wyporu, a nie przez możliwą korozję komina. W porównaniu ze znanymi sposobami /porównaj VGB Kraftwerkstechnik 63 /1983/, strona 332 i następne/ dysponuje się tu odprowadzonym z gazu spalinowego ciepłem o wyższym poziomie temperaturowym. Powierzchnia wymiany cieplnej w ponownym ogrzewaniu odsiarczonego gazu spalinowego może zatem być zmniejszona. Ponieważ odsiarczony gaz jest w istocie pozbawiony SO_3 , toteż przyjmuje się niską temperaturę ponownego ogrzania, co pozwala na wykorzystanie do wytwarzania pary części odprowadzonego ciepła. Zużycie środka absorbującego po utworzeniu siarczanu zmniejsza się wskutek obniżenia temperatury rosy; odsiarczony gaz spalinowy jest ubogi w SO_3 , co ma korzystne znaczenie dla ponownego ogrzewania i dla jakości gazu odlotowego.

P r z y k ł a d. Niżej omówiono przykład wykonania sposobu według wynalazku za pomocą urządzenia przedstawionego na rysunku, na którym fig. stanowi schemat technologiczny tego urządzenia.

Zgodnie z fig. przedstawioną na rysunku gorący gaz spalinowy, płynący z instalacji kotłowej 1 zasysa się dzięki dmuchawie zasysającej 4 najpierw przez podgrzewacz powietrza 2, a następnie przez elektrofiltr 3. Podgrzewacz powietrza 2 stanowi zwłaszcza nagrzewnicę Ljungströma, w której gaz spalinowy w przeciwnym kierunku do powietrzem do spalania chłodzi się do temperatury np. 185°C . Gaz spalinowy SO_3 i SO_2 ma temperaturę rosy np. 150°C . Gaz ten przepływa następnie przez pierwszą chłodnicę gazu 5, w której chłodzi się go do temperatury 165°C za pomocą wody pod ciśnieniem. Do gazu spalinowego dodaje się następnie przewodem 6 gazowy amoniak, który z zawartymi w gazie SO_3 i H_2O przereagowuje na siarczan amonowy. Utworzona mgła siarczanu amonowego osiada następnie w podłączonym elektrofiltrze 7 a osad odbiera się przewodem 8. Dzięki usunięciu SO_3 z gazu obniża się temperaturę rosy do temperatury około 95°C . Gaz spalinowy przepływa następnie przez drugi etap chłodzenia gazu 9, w którym dalej chłodzi się ten gaz wodą pod ciśnieniem np. do temperatury 125°C . Po tym gaz spalinowy przepływa przez trzecią chłodnicę 10, w której gaz ten dalej chłodzi się, np. do temperatury 75°C , przed wlotem do instalacji odsiarczania gazu spalinowego według Wellman'a-Lord'a 11. Odsiarczony gaz spalinowy opuszcza instalację 11, wykazując temperaturę $55-60^{\circ}\text{C}$, i przed ujściem do komina 13 ponownie zostaje ogrzany w wymienniku cieplnym 12 do temperatury 90°C .

Wodę pod ciśnieniem, krążącą w obiegu dzięki pompie 18, najpierw ogrzewa się w chłodnicy 9, a następnie w chłodnicy gazu 5 dalej do temperatury 175°C . Woda pod ciśnieniem przepływa wówczas wytwornicą pary 17, w której do wytwarzania pary wykorzystuje się poważną część ciepła pochłoniętego w chłodnicach gazu 5 i 9. Tu ochłodzona do temperatury 140°C woda pod ciśnieniem podawana jest do wymiennika cieplnego 12, w którym odsiarczony gaz spalinowy ogrzewa się, a woda ponownie chłodzi się do temperatury 110°C . Oczywiście zamiast wody pod ciśnieniem może też cyrkulować inny nośnik ciepła. Wytwarzanie pary w wytwornicy 17 może następować drogą pośredniej wymiany ciepła lub bezpośrednio z krążącej wody pod ciśnieniem, przy czym wtedy należy uzupełnić ilość wody odpowiadającą wytworzonej parze. W chłodnicy gazu 10 gaz spalinowy również chłodzi się dzięki nośnikowi ciepła, który pobrane ciepło oddaje w wymienniku cieplnym 14 chłodnemu powietrzu, zaslanemu dmuchawą świeżego powietrza 15. Tak podgrzane powietrze przepływa wówczas przez kocioł - Luvo 2, w którym swą temperaturę podwyższa np. do 340°C . To ogrzane powietrze służy jako powietrze do spalania w instalacji kotłowej 1.

Sposób według wynalazku za pomocą rozdzielonego na etap 5 i 9 chłodzenia gazu spalinowego umożliwia dotrzymanie temperatury gazu optymalnej dla reakcji SO_3 z amoniakiem i wynikającego z tego obniżenia temperatury rosy. Wysoki poziom temperaturowy ciepła pozyskiwanego w chłodnicach 5 i 9 pozwala na jego optymalne stosowanie do ponownego ogrzewania odsiarczowanego gazu i do wytwarzania pary. Ograniczenie potrzeby stosowania odpornych na korozję tworzyw konstrukcyjnych w chłodnicy gazu 10 zasadniczo zmniejsza koszty nakładów.

Wreszcie dzięki usunięciu SO_3 z surowego gazu obniża się nie tylko zużycie środka absorpcyjnego w instalacji do odsiarczania 11, lecz także obniża się temperatura, do której należy ponownie ogrzać odsiarczony gaz, a tym samym zmniejsza się zużycie ciepła.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób chłodzenia gazu spalinowego przed odsiarczaniem w niskiej temperaturze, z n a m i e n n y t y m, że wstępnie ochłodzony gaz spalinowy w temperaturze powyżej temperatury rosy dalej chłodzi się do temperatury w zakresie $135-175^{\circ}\text{C}$, do tego gazu spalinowego dla obniżenia temperatury rosy do temperatury $60-100^{\circ}\text{C}$ dodaje się amoniak i utworzony siarczan amonowy oddziela się w temperaturze $135-175^{\circ}\text{C}$, po czym z gazu spalinowego w temperaturze powyżej obniżonej temperatury rosy odbiera się ciepło i ciepło odprowadzone z tego gazu spalinowego przekazuje się w zasadniczej ilości spaliniowemu gazowi odsiarczonemu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że siarczan amonowy oddziela się drogą filtracji elektrostatycznej.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że gaz spalinowy w etapie chłodzenia po obniżeniu temperatury rosy chłodzi się do temperatury w zakresie $80-130^{\circ}\text{C}$.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wymianę ciepła etapów pierwszego, trzeciego i czwartego prowadzi się za pomocą recyrkulującego nośnika ciepła, którego temperatura waha się od temperatury w zakresie $115-185^{\circ}\text{C}$ do temperatury w zakresie $70-110^{\circ}\text{C}$.

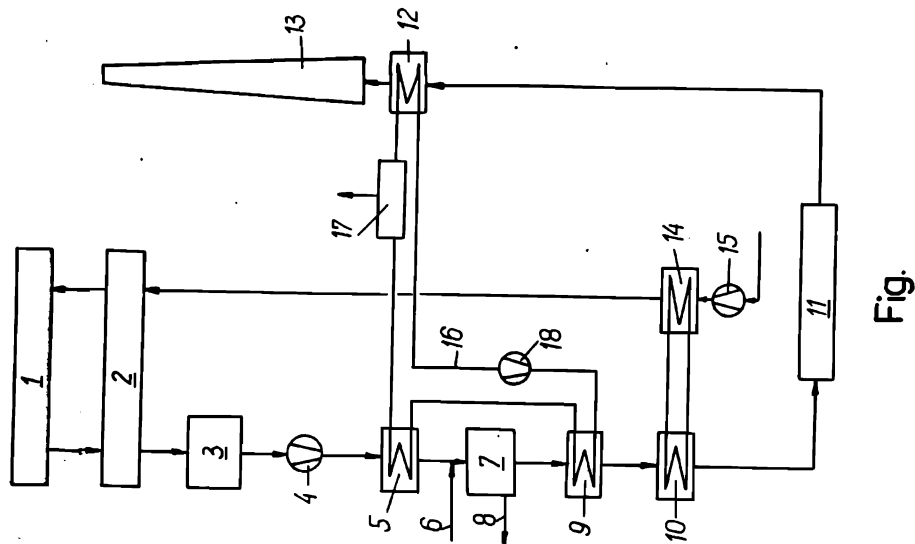


Fig.