

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

88 952

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.03.72 (P. 154381)

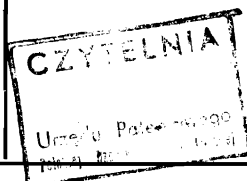
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.04.73

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP B01d 53/00
C01b 17/00

Int. Cl.² B01D 53/00
C01B 17/00



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Chiyoda Chemical Engineering and Construction
Co., Ltd., Jokohama (Japonia)

Sposób oczyszczania gazu zawierającego dwutlenek siarki

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazu zawierającego dwutlenek siarki.

Jednym z głównych powodów zanieczyszczenia powietrza jest obecność dwutlenku siarki w gazach kominowych z wielkich kotłowni. Celem wynalazku jest opracowanie metody usuwania trujących zanieczyszczeń z gazów kominowych. Dotychczas proponowano i stosowano w praktyce różne sposoby odsiarczania gazów kominowych.

Znany sposób polega na przemywaniu gazów kominowych wodą morską, którą po użyciu zwraca się do rzeki lub do morza. Uzyskiwano w ten sposób jedynie przeniesienia wylotu dwutlenku siarki z atmosfery do morza, lecz całkowita ilość wydalanego dwutlenku siarki pozostawała taka sama.

Gazy kominowe ze zwykłych pieców, oprócz dwutlenku siarki, zawierają pyły ciał stałych takie jak: sadza i popiół, oraz substancje organiczne, takie jak: niespalone węglowodory i smoły.

Tak więc, jeśli nawet użyta do wymywania gazów wodę przepuści się przez filtr lub odpowiednie sito, będzie ona nadal zawierać część rozpuszczonego dwutlenku siarki i rozpuszczonych pyłów. Taką zanieczyszczoną wodę bardzo trudno oczyścić z rozpuszczonych substancji co powoduje wzrost zanieczyszczenia wód.

Zwykle w gazach kominowych znajduje się pewien nadmiar tlenu. Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2.342.704, gaz zawierający dwutlenek siarki przepuszcza się przez

2

roztwór wody zawierający katalizator Mn^{++} . Obecny w roztworze katalizator umożliwia utlenienie dwutlenku siarki do kwasu siarkowego, rozcieńczonego w roztworze. Ponieważ szybkość rozpuszczania się tlenu w roztworze wodnym jest znacznie mniejsza niż szybkość rozpuszczania się dwutlenku siarki, trudność w stosowaniu tej metody polega na tym, że dwutlenek siarki utlenia się wyłącznie tlenem zawartym w gazie. Dodawanie tlenu (w celu uzyskania całkowitego utleniania dwutlenku siarki) do gazu w takiej ilości, aby uzyskać taką samą szybkość rozpuszczania się tlenu w roztworze wodnym jak dwutlenku siarki, jest mało wykonalne. Oczywiście można osiągnąć całkowite utlenienie dwutlenku siarki przez dodanie dodatkowej ilości tlenu do gazu, ale tylko podczas badania maksymalnej wielkości absorpcji lub mechanizmu utleniania, bez zwracania uwagi na stronę ekonomiczną procesu. Inną wadą tego sposobu jest fakt stopniowego zmniejszania się lub nagłej utraty aktywności dotychczas stosowanego katalizatora utleniającego, co powoduje niemożność skutecznego i stabilnego utrzymywania przez dłuższy czas aktywności katalizatora do utleniania, nawet jeśli gaz poddaje się obróbce przed kontaktem z katalizatorem. Jest rzeczą bardzo ważną uzyskanie możliwości utrzymywania stałej aktywności katalizatora i łatwej jego aktywacji, szczególnie gdy wymaga się dokładnego oczyszczania gazu jednocześnie z oczyszczeniem cieczy wy-

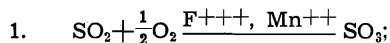
mywającej pył z gazu kominowego i zawierającej wanad, nikiel i inne ciężkie metale będące razem z łatwo utleniającymi się substancjami trującymi katalizatora.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest taki sposób oczyszczania gazu, który zapewnia skutecznie oczyszczanie nie tylko gazu zawierającego dwutlenek siarki ale także gazów kominowych wydalanych z kotłowni i zawierających takie trujące katalizatory jak sadzę i pył, bez potrzeby wypuszczania ścieków z układu.

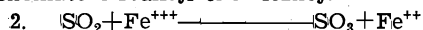
Według wynalazku sposób oczyszczania gazu odlotowego zawierającego dwutlenek siarki, polegający na absorpcji dwutlenku siarki w rozcieńczonym roztworze wodnym kwasu siarkowego zawierającym katalizator utleniania, a następnie utlenianiu dwutlenku siarki do trójtlenku siarki polega na tym, że w etapie absorpcji gaz odlotowy styka się w przeciwnym kierunku z rozcieńczonym roztworem wodnym kwasu siarkowego w temperaturze 40—95°C zawierającym rozpuszczony tlen w obecności jako katalizatorów jonów Fe^{+++} lub Fe^{++} i Mn^{++} po czym roztwór wodny zawierający kwas siarkawy, kwas siarkowy oraz jony Fe^{+++} i Fe^{++} przesyła się do etapu utleniania w którym do roztworu reakcyjnego doprowadza się tlen lub powietrze przy czym kwas siarkawy utlenia się do kwasu siarkowego w obecności 0,08—0,9% wagowych katalizatora a katalizator regeneruje się przez utlenienie jonów Fe^{++} do Fe^{+++} a następnie część rozcieńczonego kwasu siarkowego zawierającego rozpuszczony tlen zwraca się do etapu absorpcji a pozostały roztwór uzupełnia się wodą i poddaje reakcji z jonami Ca^{++} po czym usuwa się wytworzony w wyniku reakcji gips, a roztwór macierzysty zwraca się do absorpcji.

Podstawą umożliwiającą stosowanie sposobu według wynalazku jest rozdzielenie procesu na dwa etapy. W etapach tych muszą być spełnione określone wymagania.

W etapie pierwszym gaz odlotowy zawierający SO_2 oraz rozcieńczony roztwór wodny kwasu siarkowego o temperaturze około 40—95°C stykają się ze sobą w przeciwnym kierunku, przy czym znajdujący się w gazie odlotowym SO_2 absorbowany jest przez rozcieńczony roztwór wodny kwasu siarkowego, a konwersja SO_2 do SO_3 przy użyciu tlenu i katalizatora (Fe^{+++} lub kombinacja Fe^{+++} i Mn^{++}) zachodzi zgodnie z podanym niżej schematem reakcji katalitycznej



oraz schematem reakcji chemicznej:



Następnie roztwór wodny zawierający kwas siarkowy, kwas siarkawy, jony Fe^{+++} i Fe^{++} , przesyła się z etapu pierwszego do drugiego.

W etapie drugim muszą być spełnione określone wymagania. Tlen lub powietrze doprowadzane są oddzielnie, przy czym utlenianie kwasu siarkowego do siarkowego prowadzi się przy użyciu tlenu i określonej ilości katalizatora, natomiast regeneracja katalizatora polega na utlenianiu jonów Fe^{++} do Fe^{+++} .

Rozcieńczony roztwór wodny kwasu siarkowego

zawierający rozpuszczony tlen zwraca się z etapu drugiego do pierwszego, gdzie styka się w przeciwnym kierunku z gazem odlotowym.

Z uwagi na to, iż z etapu drugiego usuwa się wodny roztwór kwasu siarkowego, niezbędne jest doprowadzenie do układu wody i gotowego katalizatora.

Należy zauważyć, że w etapie pierwszym następuje redukcja jonów Fe^{+++} do Fe^{++} , natomiast w etapie drugim — regeneracja Fe^{++} do Fe^{+++} .

Ponadto zwrócić należy uwagę na fakt, iż sposób według wynalazku wymaga wprowadzania dodatkowych ilości tlenu lub powietrza w stosunku do ilości zawartych w gazie odlotowym.

Cechą charakterystyczną sposobu według wynalazku jest aktywowanie katalizatora do utleniania dwutlenku siarki, w trakcie jego pracy, tak że aktywność katalizatora utrzymuje się cały czas powyżej odpowiedniego poziomu.

Dalsze cechy charakterystyczne sposobu według wynalazku omówione zostaną na podstawie załączonych rysunków.

Fig. 1 przedstawia schemat układu do oczyszczania gazu pracującego w sposób zgodny z jednym z wariantów.

Fig. 2 jest wykresem przedstawiającym zależność między temperaturą a stopniem utleniania (podanym w procentach) w reakcji utleniania dwutlenku siarki, prowadzonej wobec katalizatorów Mn^{++} i Fe^{+++} .

Fig. 3 przedstawia zależność między ilością (w procentach) usuniętego dwutlenku siarki z czasem (w godzinach) trwania doświadczenia, w którym po zmniejszeniu aktywności katalizatora Mn^{++} włączono do reakcji katalizator Fe^{+++} .

Fig. 4—7 przedstawiają schematy innych układów pracujących sposobem według wynalazku.

Na fig. 8 przedstawiono wykresy procentowej zmiany ilości usuwanego dwutlenku siarki i stężenia kwasu siarkowego w czasie trwania procesu prowadzonego zgodnie ze sposobem według wynalazku.

W celu przeprowadzenia na skalę przemysłową bezpośredniego utleniania dwutlenku siarki tlenem, należy przede wszystkim zastosować optymalne warunki dla absorpcji tlenu. Dla usunięcia dwutlenku siarki z gazu pożądany jest możliwie mały spadek ciśnienia w głównym strumieniu gazu. Niezbędne jest również użycie w reakcji utleniania takiego katalizatora, którego aktywność nie zmienia się w ciągu długiego czasu.

W sposobie według wynalazku zastosowano dwa oddzielne etapy: etap pierwszy polegający na oczyszczeniu gazu na drodze absorpcji zawartego w gazie dwutlenku siarki w cieczy absorpcyjnej, oraz etap drugi polegający na utlenianiu roztworu zawierającego zaabsorbowany dwutlenek siarki, wobec katalizatora utleniającego. W etapie utleniania w roztworze zawierającym zaabsorbowany dwutlenek siarki, absorbuje się powietrze lub tlen w warunkach odpowiednich dla utleniania. Część wodnego roztworu kwasu siarkowego wytworzonego w procesie utleniania zwraca się do etapu absorpcji dwutlenku siarki.

Tak więc, absorpcję dwutlenku siarki i absorpcję

tleny przeprowadza się w sposób według wynalazku oddzielnie, w warunkach odpowiednich dla każdego z tych procesów. Sposób będący przedmiotem wynalazku pozwala na oczyszczanie wielkich ilości gazu zawierającego odpowiednio małe ilości dwutlenku siarki, przy bardzo małym spadku ciśnienia przepływającego gazu. Stężenie tlenu w zwykłym gazie kominowym jest mniejsze niż w powietrzu. Używając powietrza lub tlenu w procesie utleniania dwutlenku siarki, zwiększamy ciśnienie cząstkowe tlenu i dzięki temu wzrasta szybkość rozpuszczania się tlenu w roztworze. Daje to w rezultacie wystarczającą ilość rozpuszczonego w roztworze tlenu do przeprowadzenia utleniania sposobem według wynalazku.

Ilość powietrza lub tlenu którą trzeba dostarczyć w tym celu jest zaskakująco mała w porównaniu do ilości gazu poddawanego oczyszczaniu. Dlatego spadek ciśnienia niezbędny dla absorpcji tlenu nie ma żadnego istotnego wpływu na koszt urządzeń, koszty ruchowe, itp.

Objaśnienie fig. 1. Gaz zawierający dwutlenek siarki doprowadza się wlotem 5 do dolnej części kolumny absorpcyjnej 1, w której styka się przeciwnieprądowo z rozcieńczonym (40% wagowych lub mniej) kwasem siarkowym, który wypływa z góry kolumny utleniającej 2 przewodem 9. W kolumnie 1, zawarty w gazie dwutlenek siarki absorbuje się w rozcieńczonym kwasie siarkowym, a oczyszczony gaz wylatuje odprowadzeniem 6. Roztwór z zaabsorbowanym dwutlenkiem siarki podawany jest pompą 3 poprzez rurociąg 8 do kolumny 2, w której następuje utlenienie dwutlenku siarki.

W tym czasie do kolumny 2 doprowadza się wlotem 7 powietrze lub tlen, a wlotem 13 rozwór zawierający katalizator utleniający. W kolumnie następuje zetknięcie tych trzech strumieni i utlenienie zawartego w strumieniu 8 dwutlenku siarki. Część kwasu siarkowego utworzonego w wyniku utlenienia dwutlenku siarki w kolumnie 2 kieruje się przewodem 9 do kolumny absorpcyjnej 1 i używa tam jako roztworu do absorpcji dwutlenku siarki. Przewodem 12 doprowadza się wodę potrzebną do utrzymania stałego stężenia roztworu w tym układzie. Czasami, gaz wychodzący z kolumny 2 zawiera porwany z tej kolumny dwutlenek siarki. Taki gaz zawraca się przewodem 10 do kolumny absorpcyjnej 1, gdzie następuje całkowite oczyszczenie gazu z dwutlenku siarki na drodze absorpcji w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Nie ma więc żadnych możliwości by dwutlenek siarki mógł wymknąć się z tego układu. Jeśli gaz wychodzący z kolumny utleniającej 2 jest wolny od dwutlenku siarki, nie ma potrzeby zawracania go do kolumny 1 i można wypuścić go do atmosfery. Objętość gazu kierowanego z kolumny 2 do kolumny 1 można regulować zaworem 4. Zaworu tego używa się do zwiększenia ciśnienia wewnątrz kolumny 2, w celu zwiększenia szybkości absorpcji tlenu. Jednakże, w zależności od parametrów technicznych kolumny utleniającej 2, nie zawsze takie zwiększanie ciśnienia jest potrzebne.

Część zaabsorbowanego dwutlenku siarki może utleniać się w kolumnie absorpcyjnej 1, ponieważ

kolumna ta zasilana jest poprzez rurociąg 9, z kolumny 2, roztworem zawierającym katalizator utleniający. Jednakże jest to niewielka ilość w stosunku do całej ilości utlenianego dwutlenku siarki, więc gdyby nawet utlenienie zachodziło w kolumnie absorpcyjnej 1, nie będzie to niezgodne ze sposobem według wynalazku. Pożądane typy kolumn absorpcyjnych to kolumna z wypełnieniem, kolumna z rozpylaczem, kolumna półkowa. Pożądane jest, by kolumna utleniająca 2 była kolumną z belkotką. Powietrze można doprowadzać jednym lub kilkoma wlotami.

Rodzaje kolumn, które mogą być tu zastosowane, nie ograniczają się do powyżej wymienionych. Można stosować dowolne kombinacje typów tych dwóch kolumn aby uzyskać optymalną wartość absorpcji dwutlenku siarki i tlenu.

Kwas siarkowy wytworzony w kolumnie utleniającej 2 uważa się za produkt końcowy i odprowadza się wylotem 11. Można go stosować jako surowiec do produkcji gipsu (ten sposób wykorzystania wytworzonego tu kwasu siarkowego omówiony jest w dalszej części opisu).

Jak wspomniano powyżej, absorpcję dwutlenku siarki, oraz utlenianie roztworu zawierającego zaabsorbowany dwutlenek siarki przeprowadza się zgodnie ze sposobem według wynalazku dwoma oddzielnymi sposobami. Ponieważ przeprowadzenie tych reakcji wymaga dla każdej z nich odpowiednich warunków, można prowadzić w tym samym czasie utlenianie dwutlenku siarki i aktywację katalizatora utleniającego, tak aby jego aktywność utrzymywała się powyżej wymaganego poziomu. Jeśli aktywność katalizatora zmniejszy się w wyniku zetknięcia z gazem z kolumny absorpcyjnej 1, katalizator wchodzący do kolumny utleniającej poddaje się zgodnie ze sposobem według wynalazku, bezpośredniej regeneracji powietrzem znacznie wzbogaconym w tlen a więc kolumna utleniająca spełnia jednocześnie dwie funkcje: kolumny do utleniania dwutlenku siarki i kolumny do aktywacji katalizatora utleniającego. Ta druga funkcja jest szczególnie widoczna podczas używania jako katalizatora utleniającego Fe^{+++} .

Jeśli na początku doda się dwuwartościowych jonów żelaza w postaci na przykład, $FeSO_4$ (nie posiadających właściwości katalitycznych), w kolumnie utleniającej nastąpi ich stopniowe utlenienie do trójwartościowych jonów żelaza, które dalej działają jak zwykły katalizator Fe^{+++} .

Opierając się na tym, że aktywacja katalizatora zachodzi szczególnie wyraźnie w przypadku katalizatora Fe^{+++} , przeprowadzono badania na tym katalizatorze, przy czym stwierdzono, że w temperaturach powyżej pewnej wartości, katalizator Fe^{+++} wykazuje aktywność tak dużą, jak katalizator Mn^{++} i nie ulega zatruciu w przeciwieństwie do podatnego na zatrucie katalizatora Mn^{++} .

Fig. 2 przedstawia wykres zależności między temperaturą a stopniem utlenienia podanym w procentach. Zależność ta została określona w reakcji utleniania dwutlenku siarki w obecności Mn^{++} i Fe^{+++} jako katalizatorów. Do kolumny utleniającej zasilanej ze stałą szybkością roztworem dwutlenku siarki w 5% wagowo roztworze kwasu siarkowego

wpuszcza się ze stałą szybkością powietrze. W celu określenia procentowego stopnia utlenienia dwutlenku siarki zmienia się w pewnym obszarze temperaturę roztworu i stężenie katalizatora.

Na wykresie, krzywa A przedstawia wyniki uzyskane przy zastosowaniu Mn^{++} jako katalizatora, a krzywa B przy zastosowaniu Fe^{+++} . Z wykresu widać, że w przypadku katalizatora Mn^{++} procentowy stopień utleniania zmienia się bardzo mało ze zmianą temperatury i zachowuje praktycznie tę samą wartość w całym zakresie badanych temperatur. W przypadku katalizatora Fe^{+++} , stopień utlenienia wzrasta ze wzrostem temperatury i przy temperaturze $40^{\circ}C$ osiąga wartość 50% leżącą w granicach praktycznego zakresu utlenienia. Gdy temperatura roztworu wzrasta powyżej temperatury $95^{\circ}C$, absorpcja tlenu zawartego w powietrzu wdmuchiwanym do kolumny utleniającej nie zachodzi już tak łatwo jak w temperaturze niższej. Stąd, w sposobie według wynalazku odpowiednim zakresem temperatur utleniania są temperatury $40-95^{\circ}C$, korzystnie $50-70^{\circ}C$.

Jak widać na fig. 2, stopień utlenienia praktycznie nie zależy od stężenia katalizatora Fe^{+++} .

Dla doświadczeń prowadzonych w temperaturze $50^{\circ}C$ podano procentowy stopień utlenienia uzyskany dla następujących stężeń katalizatora Fe^{+++} : 1650 ppm, 5000 ppm i 10 000 ppm. Zmiana stężenia potrzebna jest tylko wówczas, gdy można dzięki niej wejść w zakres efektywnego utleniania. Zastosowanie katalizatora w stężeniu poniżej 0,08% wagowych, nie daje żadnego efektu. Zwiększenie stężenia katalizatora powyżej 0,6% wagowych nie zwiększa działania katalitycznego. Korzystne stężenie Fe^{+++} zawiera się zwykle w granicach 0,1—0,25% wagowych.

Fig. 3 przedstawia wykres pokazujący dużą odporność katalizatora Fe^{+++} na zatrucie. W doświadczeniu użyto roztworu uważanego za najpoważniejszą truciznę katalizatorów, a otrzymanego z wodnego skraplacza gazów kominowych ze spalania asfaltu. Zatężony roztwór dodano w 5-tej godzinie trwania doświadczenia do układu (punkt C na fig. 3), w którym prowadzono absorpcję i utlenianie dwutlenku siarki z gazów kominowych ze spalania asfaltu, branych po skraplaczu wodnym. Proces prowadzono w temperaturze około $50^{\circ}C$ przy stężeniu katalizatora Mn^{++} 460 ppm. Procent usuwanego dwutlenku siarki spadł natychmiast z 85% do 25%. Stosunek procentowy usuwanego dwutlenku siarki wzrósł do poprzedniego poziomu po dodaniu 5000 ppm katalizatora Fe^{+++} . Dalsze wyniki prowadzonego dalej doświadczenia były lepsze, niż wtedy gdy w układzie był tylko katalizator Mn^{++} . Wykres na fig. 3 wskazuje, że katalizator Fe^{+++} w przeciwieństwie do katalizatora Mn^{++} , wykazuje odporność na zatrucie zanieczyszczeniami zawartymi w gazie kominowym, takimi jak: V_2O_5 , NO_2 , oraz organiczne i nieorganiczne łatwo utleniające się substancje, a także wykazuje aktywność równą aktywności katalizatora Mn^{++} w podanych wyżej podwyższonych temperaturach.

Obecność katalizatora Fe^{+++} nie wywiera żadnego ujemnego wpływu na katalizator Mn^{++} . Żeby uzyskać pożądaną aktywność kataliczną, stałą w sze-

rokiem zakresie temperatur, należy użyć katalizatorów Mn^{++} i Fe^{+++} razem, w postaci jednego mieszanego katalizatora. Odpowiednie stężenie składników takiego katalizatora można określić w zależności od temperatury gazu, oraz ilości i rodzajów zawartych w nim zanieczyszczeń. Podczas oczyszczania gazu wylotowego z układu do odzyskiwania siarki, procent utlenienia może być utrzymywany na tym samym poziomie dla gazu w temperaturze w zakresie $30-80^{\circ}C$ przy zastosowaniu katalizatora zawierającego co najmniej 1200 ppm Fe^{+++} i co najmniej 60 ppm Mn^{++} .

Jeżeli w kolumnie utleniającej 2 używa się powietrza, pożądaną jest, by jego ilość była od dwóch do pięciu razy większa od teoretycznie wymaganej. Ilość powietrza może stanowić niewielką nadwyżkę w stosunku do równoważnika wagowego, jeśli kolumna utleniająca ma dużą sprawność absorpcyjną.

Ważną zaletą sposobu według wynalazku jest fakt, że kolumna absorpcyjna nie wymaga ściślego sterowania w kierunku jedynie absorpcji dwutlenku siarki. Inaczej mówiąc, część dwutlenku siarki może być utleniana w kolumnie absorpcyjnej. Wodny roztwór kwasu siarkowego dopływający do kolumny absorpcyjnej z kolumny utleniającej zawiera katalizator utleniający. Jeśli w kolumnie absorpcyjnej zostanie zaabsorbowana pewna ilość tlenu, nastąpi utlenienie odpowiedniej ilości dwutlenku siarki. Szczególnie korzystne jest dodanie do gazu z dwutlenkiem siarki gazu zawierającego tlen. Jeśli do kolumny utleniającej podaje się nadmiar powietrza, nadmiar ten kieruje się z kolumny utleniającej do kolumny absorpcyjnej, w której zużywa się go do utleniania dwutlenku siarki. Tak więc, nadmiar tlenu podawany do kolumny utleniającej zmniejsza jej obciążenie odpowiednio do wielkości nadmiaru.

Gazy kominowe z kotłowni mają zwykle temperatury w granicach $130-170^{\circ}C$. W sposobie według wynalazku gaz wpuszcza się najpierw do kolumny absorpcyjnej, gdzie styka się on z ciekłym absorbentem, co gwałtownie obniża jego temperaturę. Jednocześnie, woda zawarta w absorbencie odparowuje kosztem ciepła dostarczonego przez gaz. Woda odparowuje do gazu tak długo, aż gaz zostaje całkowicie nasycony parą wodną. Stąd, gaz opuszczający kolumnę absorpcyjną ma zwykle temperaturę w granicach $50-70^{\circ}C$, różną od temperatury gazu na wlocie do kolumny. W kolumnie absorpcyjnej zachodzi ponadto zmiana składu gazu, szczególnie zawartości wilgoci w gazie, wymiana masy i ciepła.

Temperatura kierowanego do kolumny utleniającej roztworu z zaabsorbowanym dwutlenkiem siarki wzrasta odpowiednio by można było zastosować katalizator Fe^{+++} . Tak więc, można oczyszczać gazy kominowe z kotłowni lub z innych urządzeń z paleniskami, bez potrzeby chłodzenia lub ogrzewania gazu przez media zewnętrzne. W przypadku gazu o niskiej temperaturze, absorpcję dwutlenku siarki można prowadzić korzystnie w zakresie niskich temperatur, a utlenianie dwutlenku siarki po podgrzaniu absorbenta do pożądanego temperatury. Do oczyszczania gazu zawierającego sa-

dzę i pył można stosować wstępną kolumnę myjącą przeznaczoną do usunięcia sadzy i pyłu na drodze do kolumny absorpcyjnej.

Na fig. 4 przedstawiono schemat urządzenia łączącego w sobie kolumnę absorpcyjną z kolumną utleniającą (patrz zastosowanie wynalazku pokazane na fig. 1).

Gaz zawierający dwutlenek siarki wprowadza się wlotem 5 do środkowej części kolumny absorpcyjno-utleniającej 14. W części absorpcyjnej 15 gaz styka się z rozcieńczonym kwasem siarkowym, który spływa z wyższej części kolumny 1. Następuje absorpcja zawartego w gazie dwutlenku siarki. Oczyszczony w ten sposób gaz wylatuje z układu wylotem 6. Rozcieńczony kwas siarkowy z zaabsorbowanym dwutlenkiem siarki spływa do części utleniającej 16, gdzie styka się z tlenem lub powietrzem wprowadzanym bełkotką 7. W tej części kolumny w obecności katalizatora doprowadzonego wlotem 13, następuje utlenienie zaabsorbowanego dwutlenku siarki. Utworzony kwas siarkowy odprowadza się jako produkt rurociągiem 11. Część kwasu siarkowego podaje się przewodem 9 do przestrzeni absorpcyjnej 15, gdzie spełnia rolę absorbenta dwutlenku siarki. Uniesiony z powietrzem z przestrzeni utleniającej 16 dwutlenek siarki, jest w części absorpcyjnej 15 wymywany z gazu i absorbowany w rozcieńczonym kwasie siarkowym. W ten sposób proces utleniania dwutlenku siarki można doprowadzić do warunków optymalnych. Katalizator utleniający podawany wlotem 13, pracuje w podobny sposób co w przykładzie podanym na fig. 1. Jeśli aktywność katalizatora zmniejsza się, aktywuje się go w ten sam sposób tlenem w części utleniającej kolumny. Chociaż kolumna ma jedną konstrukcję, proces absorpcji dwutlenku siarki i proces utleniania są rozdzielone i gaz można oczyszczać w warunkach optymalnych dla każdego z tych procesów.

Takie zastosowanie wynalazku okazuje się szczególnie korzystne w przypadku, gdy rozporządzamy małą powierzchnią na ustawienie instalacji.

Schemat pokazany na fig. 5 przedstawia takie zastosowanie wynalazku, w którym została częściowo zmodyfikowana część utleniająca kolumny z fig. 4. Jest to kolumna absorpcyjno-utleniająca 14 przedzielona półką na część absorpcyjną 15 i część utleniającą 16. Rozcieńczony kwas siarkowy z zaabsorbowanym dwutlenkiem siarki spływa z części absorpcyjnej 15 rurą 18 do dolnej części przestrzeni utleniającej 16, gdzie styka się z tlenem lub powietrzem wpuszczanym rurą 7, po czym następuje utlenienie dwutlenku siarki. Nadmiar gazu z części utleniającej 16 wlatuje otworami 19 utworzonymi w półce 17, do części absorpcyjnej kolumny. Tak więc, półka posiadając oddzielne przepływy dla gazu i cieczy ustala przepływ cieczy w części utleniającej kolumny. Układ ten działa w taki sam sposób jak układ z fig. 1 posiadający oddzielnie kolumnę absorpcyjną i utleniającą.

Fig. 6 przedstawia schemat metody wytwarzania gipsu przy użyciu kwasu siarkowego powstającego w kolumnie utleniającej 2. Jest to przykład utylizacji wytworzonego ubocznie kwasu siarkowego. Zgodnie ze schematem, gaz podawany wlotem

5 do kolumny absorpcyjnej 1 styka się w przeciwnym kierunku z rozcieńczonym kwasem siarkowym, który spływa z górnej części kolumny 1. Zawarty w gazie dwutlenek siarki absorbuje się w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Oczyszczony gaz opuszcza układ wylotem 6. Roztwór kwasu siarkowego i dwutlenku siarki podawany jest pompą 3 do kolumny utleniającej 2, gdzie styka się z tlenem lub powietrzem wpuszczanym bełkotką 7, po czym następuje utlenienie dwutlenku siarki. Część powstałego w kolumnie utleniającej 2 kwasu siarkowego zwraca się do kolumny absorpcyjnej 1, a pozostała część przesyła się rurociągiem 11 do zaopatrzonego w urządzenie wstrząsające krystalizatora 20. Wprowadzony do krystalizatora wodny roztwór kwasu siarkowego poddaje się reakcji z zawierającym wapń roztworem alkalicznym doprowadzanym przewodem 21. W wyniku reakcji powstaje gips. Jako urządzenie wstrząsające można zastosować mieszadło mechaniczne. Z drugiej strony wymagany burzliwy przepływ mieszaniny w krystalizatorze można osiągnąć wdmuchując od dołu do krystalizatora część powietrza lub tlenu przeznaczonego do utleniania, lub powietrza z innych źródeł.

Papkę zawierającą kryształy gipsu wytworzone w krystalizatorze podaje się pompą 22 do separatora 23, gdzie następuje oddzielenie kryształów od cieczy. Wydzielone kryształy można, w razie potrzeby przenieść wodą, uzyskując gips dobrej jakości w postaci dwuwodnego siarczanu wapniowego. Uzyskany produkt opuszcza separator 23 wylotem 27. Zużyta do przemysławiania gipsu wodę oraz ciecz pokrystaliczną, zawierającą katalizator utleniający, przesyła się do zbiornika 24, skąd pompą 25 podaje się ją do górnej części kolumny absorpcyjnej 1. Nie zawsze ciecz pokrystaliczną zwraca się do kolumny absorpcyjnej. Można ją zawrócić do kolumny utleniającej 2 lub użyć w jakimś podobnym procesie.

Opisane powyżej zastosowanie wynalazku odpowiada zastosowaniu przedstawionemu na fig. 1, z dodatkiem sposobu wytwarzania gipsu. Opisany powyżej sposób wytwarzania gipsu można powiązać z urządzeniami przedstawionymi na fig. 4 lub na fig. 5.

Fig. 7 przedstawia schemat powiązania układu przedstawionego na fig. 6 z układem wstępnego oczyszczania, przez wymywanie, gazu zawierającego sadzę i pył.

Gaz kominowy z kółtowni ma zwykle temperaturę w granicach 130—170°C. Doprowadza się go przewodem 29 do skrubera 28, gdzie gaz przemysławia się cieczą pokrystaliczną rozpylaną ze szczytu skrubera. Przemysławiająca ciecz usuwa z gazu sadzę i pył, nasycając go parą wodną z odparowującej wody. Gaz opuszczający skrubier 28 zostaje schłodzony do temperatury 40—70°C. Przewodem 30 doprowadzana jest do skrubera 28 woda dla uzupełnienia strat, wynikających z parowania stykającej się z gazem wody. W dole skrubera 28 zbiera się wodny roztwór zawierający wymyte z gazu cząstki ciała stałego, takie jak: sadza i popiół, częściowo rozpuszczony dwutlenek siarki, ciężkie metale oraz niespalone substancje organiczne.

Roztwór ten podaje się pompą 31 do filtru 32, gdzie oddziela się zanieczyszczenia stałe. Oczyszczony roztwór przesyła się do kolumny absorpcyjnej dwutlenku siarki. Roztwór ten można przesyłać bezpośrednio, z pominięciem kolumny absorpcyjnej 1, do kolumny utleniającej 2. Zanieczyszczenia oddzielone na filtrze 32 są wydalone z układu i odpowiednio likwidowane. Można je dodawać do produkowanego ubocznie gipsu, jeśli zanieczyszczeń stałych jest niewielka ilość lub gdy obecność takich obcych ciał nie ogranicza stosowania tego gipsu. Ciecz myjącą ze skrubera 28 można, zamiast przez filtr 32, kierować pompą 31 do kolumny absorpcyjnej 1, kolumny utleniającej 2, krystalizatora 20, jeśli zanieczyszczenia mają być wmieszane do gipsu. Oczyszczony ze stałych zanieczyszczeń gaz poprzez rurociąg 5 wchodzi do dolnej części kolumny absorpcyjnej 1, gdzie styka się w przeciwnym kierunku z wodnym roztworem kwasu siarkowego w ten sam sposób jak w kolumnie absorpcyjnej z fig. 6, w wyniku czego następuje absorpcja dwutlenku siarki w kwasie. Zaabsorbowany dwutlenek siarki utlenia się w kolumnie utleniającej 2 tworząc wodny roztwór kwasu siarkowego. Część wodnego roztworu kwasu siarkowego zawraca się do kolumny absorpcyjnej 1 i stosuje tam jako ciecz absorpcyjną. Pozostałą część przesyła się do krystalizatora 20, gdzie poddaje się go reakcji z alkalicznym roztworem zawierającym wapń, uzyskując w wyniku papkę kryształów gipsu. Papkę rozdziela się w separatorze na kryształy gipsu i ciecz pokrystaliczną. Ciecz zawraca się pompą 25 do skrubera 28 i stosuje tam jako ciecz myjącą.

Sposób według wynalazku zapewnia efektywne oczyszczanie gazu bez wypuszczania zużytej i zanieczyszczonej wody z układu.

Przez połączenie sposobu oczyszczania gazu z procesem produkcji gipsu, można uzyskać pożądany stopień oczyszczania gazu z dwutlenku siarki, bez wypuszczania z układu ścieków. Równocześnie sposób ten dostarcza produktu ubocznego w postaci nieszkodliwego gipsu.

Doskonałym rozwiązaniem problemu zanieczyszczenia środowiska przez gaz jest zmniejszenie całkowitej ilości wypuszczanego z gazem dwutlenku siarki. Sposób według wynalazku pozwala na w przybliżeniu 100% usunięcie dwutlenku siarki i zapewnia całkowite usunięcie zawartej w gazie kominowym sadzy i pyłu co jest bardzo istotne z punktu widzenia ochrony środowiska człowieka.

Podane poniżej przykłady objaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Gaz składający się z 0,3% objętościowych SO_2 , 2% objętościowych O_2 i z reszty N_2 o temperaturze 56°C wpuszcza się z szybkością $40 \text{ Nm}^3/\text{godz.}$ do kolumny (200 mm średnicy i 3000 mm wysokości) wypełnionej pierścieniami Raschiga o średnicy 5 mm. Ze szczytu kolumny spływa rozcieńczony 5% (w procentach wagowych) kwas siarkowy zawierający ppm Mn^{++} . Kwas ten podawany jest z kolumny utleniającej z szybkością 1000 l/godz. W kolumnie absorpcyjnej spływający z góry rozcieńczony kwas siarkowy styka się z zanieczyszczonym gazem, z którego absorbu-

je zawarty w nim dwutlenek siarki. Oczyszczony gaz wylatuje ze szczytu kolumny.

Ciecz z zaabsorbowanym dwutlenkiem siarki zbierającą się w dole kolumny absorpcyjnej, podaje się w sposób ciągły za pomocą pompy, ze stałą szybkością 1000 l/godz. , do dolnej części kolumny utleniającej o średnicy 200 mm i wysokości 6000 mm, zaopatrzonej w bełkotkę do wprowadzania powietrza. Powietrze wpuszczane do kolumny utleniającej z szybkością $1,44 \text{ Nm}^3/\text{godz.}$, rozбивa się bełkotką na małe, wznoszące się w cieczy do góry, bąbelki. Roztwór katalizatora Mn^{++} wpuszcza się periodycznie do kolumny utleniającej, utrzymując cały czas stężenie Mn^{++} powyżej 100 ppm.

W kolumnie utleniającej następuje utlenienie dwutlenku siarki, zaabsorbowanego w kolumnie absorpcyjnej, przez rozcieńczony kwas siarkowy tlenem, rozproszonym bełkotką w cieczy. W wyniku tej reakcji stężenie kwasu siarkowego wzrasta z szybkością 0,298% wagowych na godzinę. Po upływie 10 godzin rozpoczyna się ciągle odbieranie kwasu siarkowego z górnej części kolumny utleniającej z szybkością $4,2 \text{ l/godz.}$, dzięki czemu utrzymuje się około 8% wagowe stężenie kwasu siarkowego w układzie. Temperaturę cieczy cyrkulującej w układzie utrzymuje się w granicach $47-53^\circ\text{C}$.

Gaz wychodzący ze szczytu kolumny utleniającej zawraca się do dolnej części kolumny absorpcyjnej w celu absorpcji zawartego w nim dwutlenku siarki. Stężenie dwutlenku siarki w gazie wychodzącym ze szczytu kolumny absorpcyjnej wynosi 0,006—0,004% objętościowych.

Przykład II. W przykładzie tym oczyszczaniu poddaje się gaz o większej zawartości tlenu niż gaz z przykładu I. Oczyszczanie prowadzi się przy użyciu takiej samej kolumny absorpcyjnej i utleniającej jak w przykładzie I.

Najpierw wprowadza się do obiegu, cyrkulujący z szybkością 812 l/godz. między kolumną absorpcyjną a utleniającą 5% (w procentach wagowych) roztwór kwasu siarkowego o temperaturze 50°C zawierający 400 ppm katalizatora Mn^{++} . W międzyczasie rozpoczyna się wpuszczanie powietrza z szybkością $0,84 \text{ Nm}^3/\text{godz.}$ przez bełkotkę do dolnej części kolumny utleniającej.

Do kolumny absorpcyjnej wpuszcza się do dołu z szybkością $30,2 \text{ Nm}^3/\text{godz.}$ gaz o temperaturze 60°C , składający się z 0,240% objętościowych SO_2 , 20,3% objętościowych O_2 , a resztę stanowi N_2 . W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono, że gaz opuszczający kolumnę absorpcyjną zawiera 60—200 ppm objętościowych dwutlenku siarki.

Jeśli ze szczytu kolumny utleniającej odbiera się kwas siarkowy z szybkością $3,7 \text{ l/godz.}$, jego stężenie w cieczy cyrkulującej utrzymuje się powyżej 5,6% wagowych. Stężenie katalizatora Mn^{++} utrzymuje się w granicach 200—400 ppm przez periodyczne dodawanie MnSO_4 w roztworze kwasu siarkowego.

Ciecz wychodzącą z kolumny absorpcyjnej bada się, pobierając próbki do analizy na wylocie z pompy. Wyniki badań wskazują, że stężenie dwutlenku siarki w cieczy wynosi 0,021% wagowych.

Podobne badania cieczy wypływającej ze szczytu kolumny utleniającej wykazują obecność 0,0004% wagowych dwutlenku siarki. W kolumnie absorpcyjnej następuje praktycznie całkowita absorpcja dwutlenku siarki. W próbkach pobranych z dna kolumny absorpcyjnej nie znaleziono żadnych śladów wskazujących, na utlenianie dwutlenku siarki do SO_3 .

Przykład III. Gaz kominowy z kotłowni oczyszcza się w urządzeniach takich, jakie stosowano w przykładzie I.

5% (w procentach wagowych) wodny roztwór kwasu siarkowego o temperaturze 50°C , zawierający 200 ppm Mn^{++} , wprowadza się przy pomocy pompy w obieg, pomiędzy kolumnę absorpcyjną a kolumnę utleniającą, z szybkością 980 l/godzinę. Jednocześnie od dołu kolumny utleniającej rozpoczyna się wpuszczać powietrze z szybkością 1,32 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$.

Następnie, dym z kotłowni zawierający (w procentach objętościowych): 9,9% H_2O , 12,2% CO_2 , 2,7% O_2 , 74,9% N_2 i 0,13% SO_2 chłodzi się do temperatury 159°C i wpuszcza od dołu do kolumny absorpcyjnej z szybkością 32,2 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$.

Gaz wychodzący ze szczytu kolumny ma temperaturę 57°C i zawiera od 80 do 240 ppm dwutlenku siarki.

Stężenie kwasu siarkowego utrzymuje się na poziomie około 5,9% wagowych przez odprowadzanie z układu wytworzonego kwasu siarkowego z szybkością 4,6 l/godzinę. Dla uzupełnienia strat wody na odparowanie w kolumnie absorpcyjnej, podaje się do kolumny wodę z szybkością 2,6 l/godzinę przy utrzymywaniu stałego poziomu cieczy w kolumnie.

Powyższe doświadczenie prowadzi się w sposób ciągły w ciągu 57 godzin. Po tym czasie, zaczyna wzrastać stężenie dwutlenku siarki w gazie wychodzącym ze szczytu kolumny absorpcyjnej. W ciągu 4 następnych godzin stężenie to osiąga 900 ppm. Okazuje się, że w tym momencie nastąpiło zmniejszenie szybkości utleniania. W 64 godzinie prowadzenia procesu zwiększa się do 5 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$ szybkość objętościową powietrza, wprowadzanego od dołu do kolumny utleniającej i utrzymuje się przepływ powietrza na tym poziomie w ciągu około 4 godzin. W wyniku tego zabiegu, stężenie dwutlenku siarki w gazie wychodzącym z kolumny absorpcyjnej spada do wartości 90 ppm. Po obniżeniu szybkości dopływu powietrza do 1,5 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$, stężenie dwutlenku siarki w gazie wylotowym utrzymuje się w granicach 80—130 ppm.

Przykład IV. Gaz wychodzący z instalacji do odzyskiwania siarki kieruje się do urządzenia, takiego jak na fig. 4, służącego do usuwania dwutlenku siarki z gazu. W urządzeniu tym stosuje się Fe^{+++} jako katalizator.

Kolumna absorpcyjno-utleniająca ma średnicę 800 mm i całkowitą wysokość 13 000 mm. Przestrzeń absorpcyjna utworzona w wyższej części kolumny wypełniona jest do wysokości 5000 mm pierścieniami Raschiga. Przestrzeń utleniająca utworzona w niższej części urządzenia jest praktycznie pusta, z wyjątkiem 10 półek sitowych roz-

mieszczonych równolegle tak, aby uniemożliwiały cofanie cieczy.

Do kolumny wprowadza się z szybkością 1000 $\text{Nm}^3/\text{godz.}$ i pod normalnym ciśnieniem gaz o temperaturze 170°C , zawierający (w procentach wagowych): 1,2% SO_2 , 3,8% CO_2 , 1,6% O_2 , 3,9% H_2O i resztę N_2 . W tym samym czasie pobraną, za pomocą pompy ciecz z dna kolumny podaje się z szybkością 30 $\text{m}^3/\text{godz.}$ poprzez szczyt do części absorpcyjnej, gdzie spełnia ona rolę absorbenta. Przez umieszczoną w dolnej części kolumny bełkotkę, wprowadza się do przestrzeni utleniającej powietrze, z szybkością objętościową 80 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$. Tlen zawarty w powietrzu styka się ze spływającą z przestrzeni absorpcyjnej cieczą i utlenia zawarty w niej dwutlenek siarki. Stężenie dwutlenku siarki w gazie wychodzącym ze szczytu kolumny, utrzymuje się w granicach 50—100 ppm. Wytworzony kwas siarkowy odprowadza się z szybkością 0,86 $\text{m}^3/\text{godzinę}$. Do kolumny doprowadza się wodę z szybkością taką, by utrzymywał się stały poziom cieczy w dole kolumny. Stężenie wagowe kwasu siarkowego w cieczy utrzymuje się w granicach od około 5,8—6,2%.

Katalizator Fe^{+++} uzyskany przez rozpuszczenie $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3$ w wodzie dodaje się okresowo, tak żeby utrzymać stężenie katalizatora wewnątrz kolumny w granicach od 300 do 500 ppm Fe^{+++} . Temperatura gazu na wyjściu obniża się do około 49°C wskutek odparowania części wody do gazu. Temperatura cieczy cyrkulującej wynosi 46°C .

Przykład V. Dym wychodzący z kotłowni, w której jako paliwo stosuje się asfalt, zawiera (w procentach objętościowych): 0,3% SO_2 , 9,9% H_2O , 12,2% CO_2 , 2,7% O_2 , 74,9% N_2 oraz ślady zanieczyszczeń. Gaz ten wprowadza się z szybkością od 13 do 17 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$ do skrubera, w którym następuje wymycie stałych zanieczyszczeń. Wstępnie oczyszczony gaz po wyjściu ze skrubera wpuszcza się do kolumny absorpcyjnej z wypełnieniem, o średnicy 200 mm, gdzie styka się z wodnym roztworem kwasu siarkowego o temperaturze około 52°C , zawierającym 5000 ppm katalizatora Fe^{+++} . Spływający ze szczytu kolumny rozcieńczony kwas absorbuje z gazu dwutlenek siarki, obniżając jego stężenie w gazie wylotowym do wartości 50 ppm. Wodny roztwór kwasu siarkowego z zaabsorbowanym dwutlenkiem siarki, podaje się z dna kolumny absorpcyjnej do kolumny utleniającej o średnicy 200 mm, zaopatrzonej w bełkotkę, gdzie w temperaturze około 53°C zachodzi reakcja utleniania dwutlenku siarki tlenem zawartym w powietrzu wdmuchiwanym przez bełkotkę do kolumny. Ciecz ze szczytu kolumny utleniającej używa się jako absorbenta w kolumnie absorpcyjnej. Część cieczy odpuszcza się okresowo w celu utrzymania stężenia kwasu siarkowego w cieczy w granicach od 6—8% wagowych.

Fig. 8 przedstawia zmiany pewnych parametrów zachodzące w czasie pracy urządzenia. Wykres górny obrazuje w czasie procentowe zmiany ilości utlenionego dwutlenku siarki, a wykres dolny — zmiany stężenia kwasu siarkowego w kolumnie utleniającej.

W badanym okresie pracy urządzenia, do ab-

sorbenta dodano eksperymentalnie dwukrotnie po 4 i 90 godzinie pracy, po 40 l cieczy myjącej używanej do wstępnego oczyszczania gazu w skruberze i zawierającej zanieczyszczenia mogące zatruć zawarty w absorbencie katalizator. Zatrucie katalizatora wywołane przez wprowadzenie zanieczyszczenia, byłoby oczywiście wykazane przez poważne obniżenie procentowej ilości utlenianego dwutlenku siarki. Wykres wskazuje, że nie nastąpiło nawet częściowe zatrucie katalizatora. W tym samym celu, dodano do absorbenta, po upływie 72 godzin prowadzenia doświadczenia, 20 litrów cieczy pokrystalicznej uzyskanej po wydzieleniu gipsu produkowanego z wapienia i nadmiaru kwasu siarkowego odprowadzanego z kolumny utleniającej, (punkt E na fig. 8). Jednakże również nie stwierdzono żadnego zatrucia katalizatora, które mogłoby być przypisane zanieczyszczeniom zawartym w wapniu.

Pokazane na wykresie (punkt F fig. 8) zmiany stężenia kwasu siarkowego wynikają z odprowadzania wodnego roztworu kwasu siarkowego ze szczytu kolumny utleniającej i dodawania czystej wody do kolumny utleniającej w celu utrzymania wzrastającego przez cały czas stężenia kwasu siarkowego w kolumnie utleniającej na poziomie 8%. Dolny wykres wskazuje wyraźnie, że obniżone chwilowo stężenie kwasu siarkowego rośnie systematycznie.

Na podstawie wykresów i fig. 8 można stwierdzić, że jeśli nawet jakieś zanieczyszczenia przedostają się do cyrkulującej w układzie cieczy, to katalizator pozostaje niezatruty, a utlenianie dwutlenku siarki przebiega stabilnie w ciągu długiego czasu.

Przykład VI. Dym wychodzący z opalanej asfaltem kotłowni i składający się (w procentach objętościowych) z: 0,3% SO_2 , 9,9% H_2O , 12,2% CO_2 , 2,7% O_2 , 74,9% N_2 i 1,8 g/ Nm^3 sadzy i pyłu, oczyszcza się w układzie podobnym do pokazanego na fig. 7. Dym wprowadza się najpierw z szybkością 1000 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$ do skrubera, gdzie spływający z szybkością 300 l/godzinę wodny roztwór cieczy pokrystalicznej wymywa z gazu zanieczyszczenia stałe. Gaz wychodzący ze skrubera ochłodzony do temperatury 64°C, kieruje się do kolumny z wypełnieniem o średnicy 700 mm, w której następuje absorpcja zawartego w gazie dwutlenku siarki w wodnym roztworze kwasu siarkowego, podawanego z szybkością 50 $\text{m}^3/\text{godzinę}$ z kolumny utleniającej. Wychodzący z układu oczyszczony gaz zawiera 80—140 ppm dwutlenku siarki.

Do kolumny utleniającej kieruje się z szybkością około 50 000 l/godzinę absorbent i z szybkością około 230 l/godzinę ciecz myjąca ze skrubera. W kolumnie utleniającej następuje utlenienie rozpuszczonego w obu cieczach dwutlenku siarki powietrzem, wpuszczanym do kolumny z szybkością 50 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$. Ciecz w kolumnie utleniającej zawiera około 2500 ppm katalizatora Fe^{+++} i 100 ppm katalizatora Mn^{++} . Powstający w kolumnie wodny roztwór kwasu siarkowego kieruje się z szybkością 230 l/godzinę do krystalizatora, w którym poddaje się go reakcji z dostarczonym z szybkością 12,7 kg/godzinę wapniem. W wyniku reakcji po-

wstaje gips, który w postaci papki przesyła się do wirówki, gdzie następuje rozdzielanie gipsu i cieczy pokrystalicznej. Ciecz pokrystaliczną, poprzez zbiornik, zawraca się do skrubera. Z separatora uzyskuje się z szybkością około 20,4 kg/godzinę, gips krystaliczny, odpowiedni do produkcji ścian gipsowych.

Przykład VII. Dym o temperaturze 159°C wychodzący z opalanej ciężkim olejem kotłowni i składający się (w procentach objętościowych) z: 0,1% SO_2 , 10,1% H_2O , 12,2% CO_2 , 2,7% O_2 , 74,9% N_2 i 0,2 g/ Nm^3 sadzy i pyłu, wprowadza się z szybkością 1000 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$ do skrubera znajdującego się w układzie takim, jak pokazany na fig. 7. W skruberze zanieczyszczenia wymywane są przez ciecz pokrystaliczną podawaną z szybkością 100 l/godzinę do rozpylacza. Wychodzący ze skrubera gaz, ochłodzony do temperatury około 64°C, kieruje się do kolumny z wypełnieniem o średnicy 700 mm, w której następuje absorpcja zawartego w gazie dwutlenku siarki w wodnym roztworze kwasu siarkowego podawanego z kolumny utleniającej z szybkością 50 $\text{m}^3/\text{godzinę}$. Oczyszczony gaz, zawierający 20—50 ppm dwutlenku siarki wypuszcza się z kolumny absorpcyjnej do atmosfery.

Do kolumny utleniającej kieruje się z szybkością około 50 000 l/godzinę absorbent i z szybkością około 80 l/godzinę ciecz myjąca ze skrubera. W kolumnie następuje utlenienie, rozpuszczonego w obu cieczach dwutlenku siarki, powietrzem, wpuszczanym do kolumny z szybkością 30 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$. Ciecz w kolumnie utleniającej zawiera około 3000 ppm katalizatora Fe^{+++} . Powstający w kolumnie wodny roztwór kwasu siarkowego kieruje się z szybkością 80 l/godzinę do krystalizatora, w którym poddaje się go reakcji z dostarczonym z szybkością 4,2 kg/godzinę gipsem. Powstały w wyniku reakcji gips przesyła się w postaci papki do separatora obrotowego, gdzie następuje rozdzielanie gipsu i cieczy pokrystalicznej. Ciecz pokrystaliczną zawraca się, poprzez zbiornik, do skrubera. Z separatora uzyskuje się gips krystaliczny z szybkością około 7,4 kg/godzinę. Stwierdzono, że gips ten jest odpowiedni do produkcji cementu portlandzkiego.

Przykład VIII. Dym o temperaturze 159°C wychodzący z opalanej ciężkim olejem kotłowni i składający się (w procentach objętościowych) z: 0,1% SO_2 , 10,1% H_2O , 12,2% CO_2 , 2,7% O_2 , 74,9% N_2 i 0,2 g/ Nm^3 sadzy i pyłu, wprowadza się z szybkością 1000 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$ do skrubera znajdującego się w takim układzie, jak pokazany na fig. 7. W skruberze zanieczyszczenia stałe wymywane są przez ciecz pokrystaliczną podawaną z szybkością 100 l/godzinę do rozpylacza. Wychodzący ze skrubera gaz, ochłodzony do temperatury około 64°C, kieruje się do kolumny z wypełnieniem, o średnicy 700 mm, w której zachodzi absorpcja zawartego w gazie dwutlenku siarki w wodnym roztworze kwasu siarkowego podawanego z kolumny utleniającej z szybkością 50 $\text{m}^3/\text{godzinę}$. Oczyszczony gaz, zawierający 20—50 ppm dwutlenku siarki, wypuszcza się z kolumny absorpcyjnej do atmosfery.

Do kolumny utleniającej kieruje się z szybkością około 50 000 l/godzinę absorbent i z szybkością około 80 l/godzinę ciecz myjącą ze skrubera. W kolumnie następuje utlenienie rozpuszczonego w obu cieczach dwutlenku siarki powietrzem, wpuszczanym do kolumny z szybkością 30 Nm³/godzinę. Ciecz w kolumnie utleniającej zawiera około 3000 ppm katalizatora Fe⁺⁺⁺. Powstający w kolumnie wodny roztwór kwasu siarkowego kieruje się z szybkością 80 l/godzinę do krystalizatora, w którym poddaje się go reakcji z dostarczanym z szybkością 4,2 kg/godzinę wapniem. Powstały w wyniku reakcji gips przesyła się w postaci papki do separatora obrotowego, gdzie następuje rozdzielanie gipsu i cieczy pokrystalicznej. Ciecz pokrystaliczną zawraca się poprzez zbiornik, do skrubera. Z separatora uzyskuje się z szybkością około 7,4 kg/godzinę gips krystaliczny, odpowiedni do produkcji cementu portlandzkiego.

Przykład IX. Spaliny o temperaturze 220°C, składające się (w procentach objętościowych) z: 1,2% SO₂, 9,9% H₂O, 12,2% CO₂, 2,7% O₂, 74,0% N₂ i 0,2 g/Nm³ sadzy i pyłu, wprowadza się z szybkością 1000 Nm³/godzinę do skrubera znajdującego się w takim układzie, jak pokazany na fig. 7. W skruberze, zanieczyszczenia stałe wymywane są przez ciecz pokrystaliczną podawaną z szybkością 1200 l/godzinę do rozpylacza.

Wychodzący ze skrubera gaz, ochłodzony do temperatury około 65°C, kieruje się do kolumny z wypełnieniem o średnicy 700 mm w której następuje absorpcja zawartego w gazie dwutlenku siarki w wodnym roztworze kwasu siarkowego podawanego z kolumny utleniającej z szybkością 50 m³/godzinę. Oczyszczony gaz zawierający 200—300 ppm dwutlenku siarki wypuszcza się z kolumny absorpcyjnej do atmosfery.

Do kolumny utleniającej kieruje się absorbent z szybkością około 50 000 l/godzinę i ciecz myjącą ze skrubera z szybkością około 920 l/godzinę.

W kolumnie następuje utlenienie rozpuszczonego w obu cieczach dwutlenku siarki powietrzem, wpuszczanym do kolumny z szybkością 150 Nm³/godzinę. Ciecz w kolumnie utleniającej zawiera około 3000 ppm katalizatora Fe⁺⁺⁺. Powstający w kolumnie wodny roztwór kwasu siarkowego kieruje się z szybkością 920 l/godzinę do krystalizatora, w którym poddaje się go reakcji z dostarczanym z szybkością 50,8 kg/godz. wapniem. Powstały

w wyniku reakcji gips, przesyła się w postaci papki do wirówki, w której następuje rozdzielanie kryształów gipsu i cieczy pokrystalicznej. Ciecz pokrystaliczną zawraca się poprzez zbiornik do skrubera. Z wirówki uzyskuje się z wydajnością 81,5 kg/godzinę gips krystaliczny, zawierający 5,3% niezwiązanej wody. 10% zawiesina otrzymanego gipsu w wodzie wykazuje pH=6,5. W wyniku analizy stwierdzono, że gips ten zawiera 97,5% suchej zasady CaSO₄ · 2H₂O. W tablicy 1 podane są szczegółowe wyniki analizy.

Tablica 1

Woda (sumaryczna)	20,5% wagowych
SiO ₂ + substancje nierozpuszczalne	0,6% „
As ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,08% „
CaO	31,8% „
SO ₃	45,3% „
MgO	0,0% „

Test własności fizycznych wykazał przydatność tego gipsu w produkcji ścian gipsowych, tynków i cementu portlandzkiego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania gazu odlotowego zawierającego dwutlenek siarki, polegający na absorpcji dwutlenku siarki w rozcieńczonym roztworze wodnym kwasu siarkowego zawierającym katalizator utleniania, a następnie utlenianiu dwutlenku siarki do trójtlenku siarki, **znamienny tym**, że w etapie absorpcji gaz odlotowy styka się w przeciwnym kierunku z rozcieńczonym roztworem wodnym kwasu siarkowego w temperaturze 40—95°C zawierającym rozpuszczony tlen w obecności jako katalizatora jonów Fe⁺⁺⁺ lub Fe⁺⁺ i Mn⁺⁺ po czym roztwór wodny zawierający kwas siarkawy, kwas siarkowy oraz jony Fe⁺⁺⁺ i Fe⁺⁺ przesyła się do etapu utleniania, w którym do roztworu reakcyjnego doprowadza się tlen lub powietrze przy czym kwas siarkawy utlenia się do kwasu siarkowego w obecności 0,08—0,9% wagowych katalizatora a katalizator regeneruje się przez utlenienie jonów Fe⁺⁺ do Fe⁺⁺⁺ a następnie część rozcieńczonego kwasu siarkowego zawierającego rozpuszczony tlen zawraca się do etapu absorpcji a pozostały roztwór uzupełnia się wodą i poddaje się reakcji z jonami Ca⁺⁺, po czym usuwa się wytworzony w wyniku reakcji gips, a roztwór macierzysty zawraca się do absorpcji.

Fig. 1

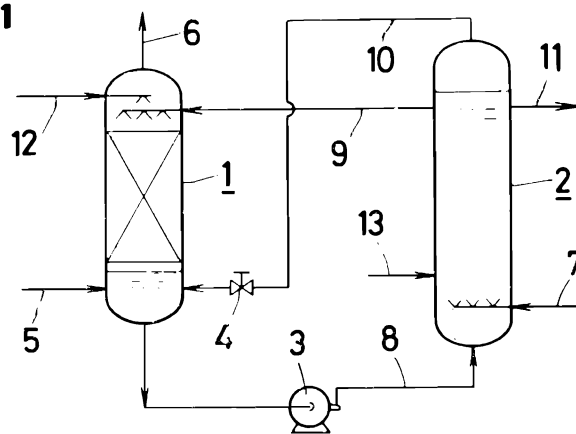
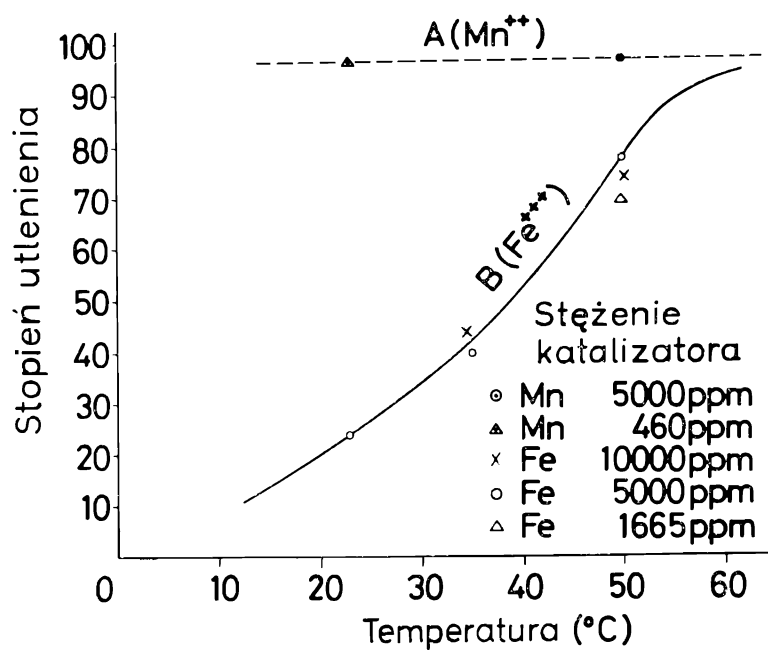


Fig. 2



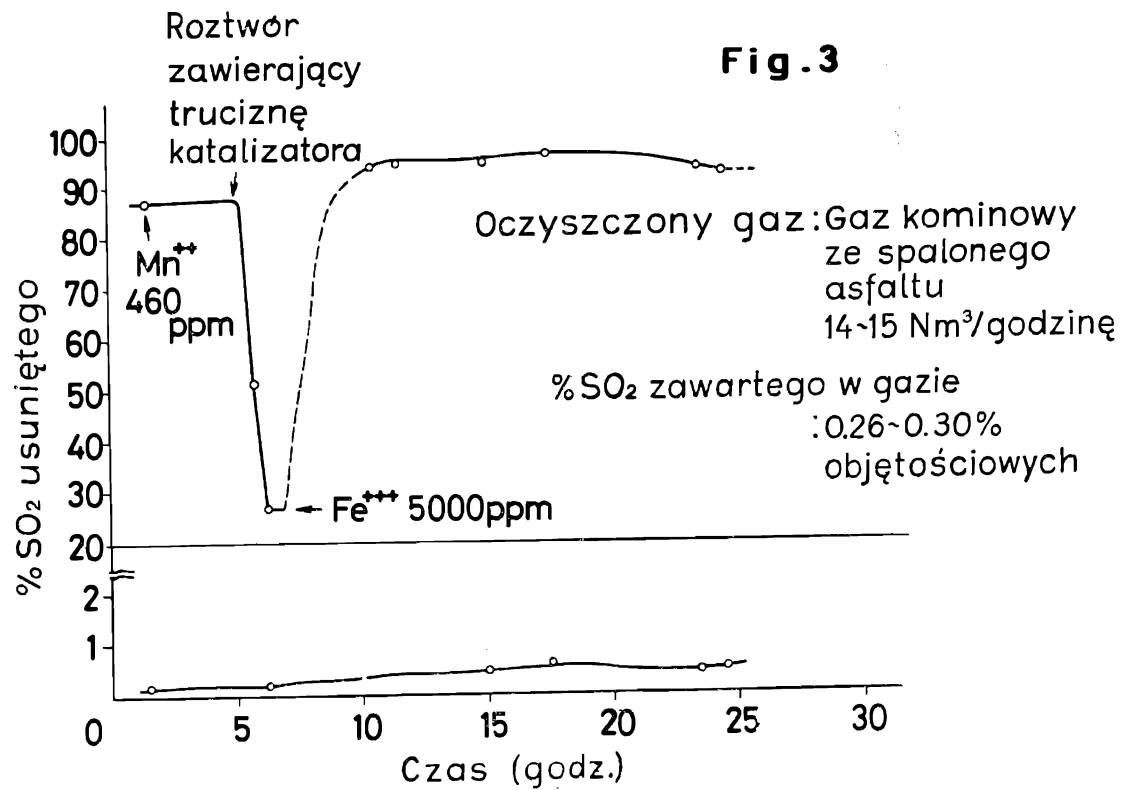
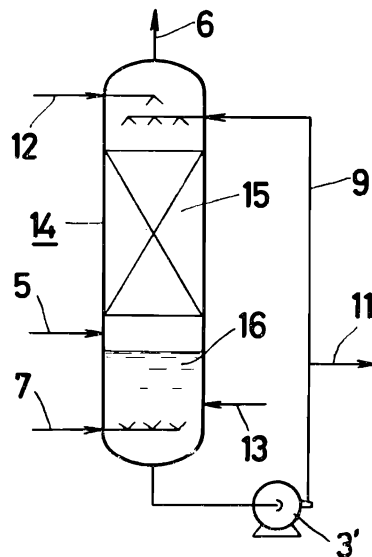
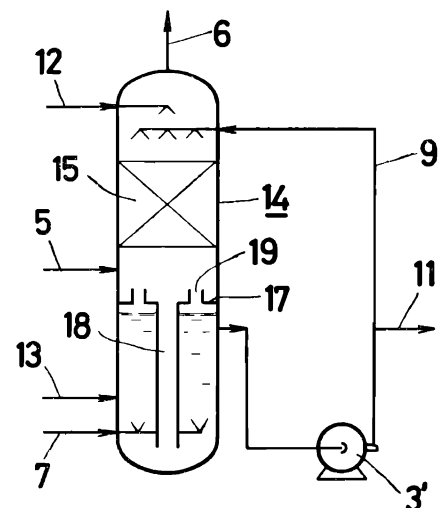
**Fig. 4****Fig. 5**

Fig. 6

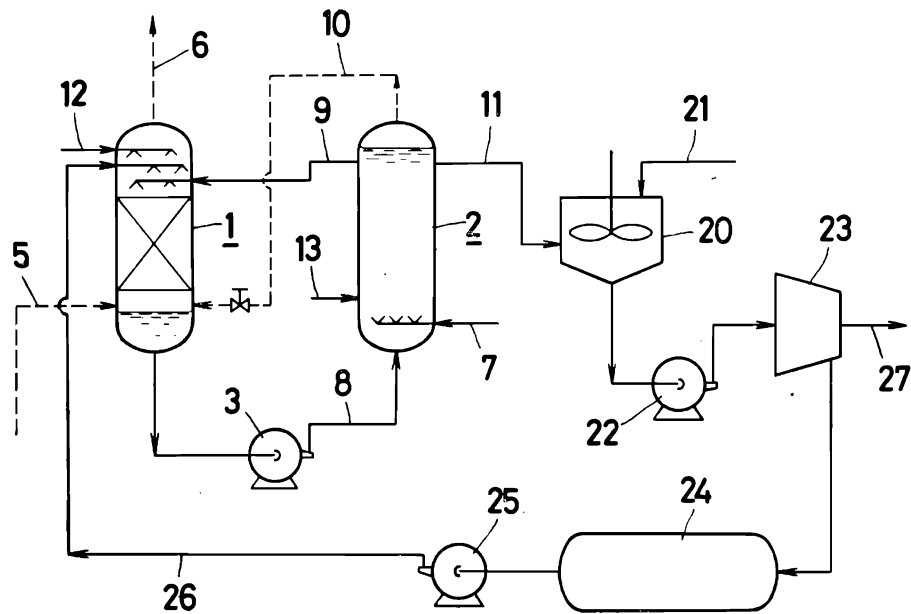


Fig. 7

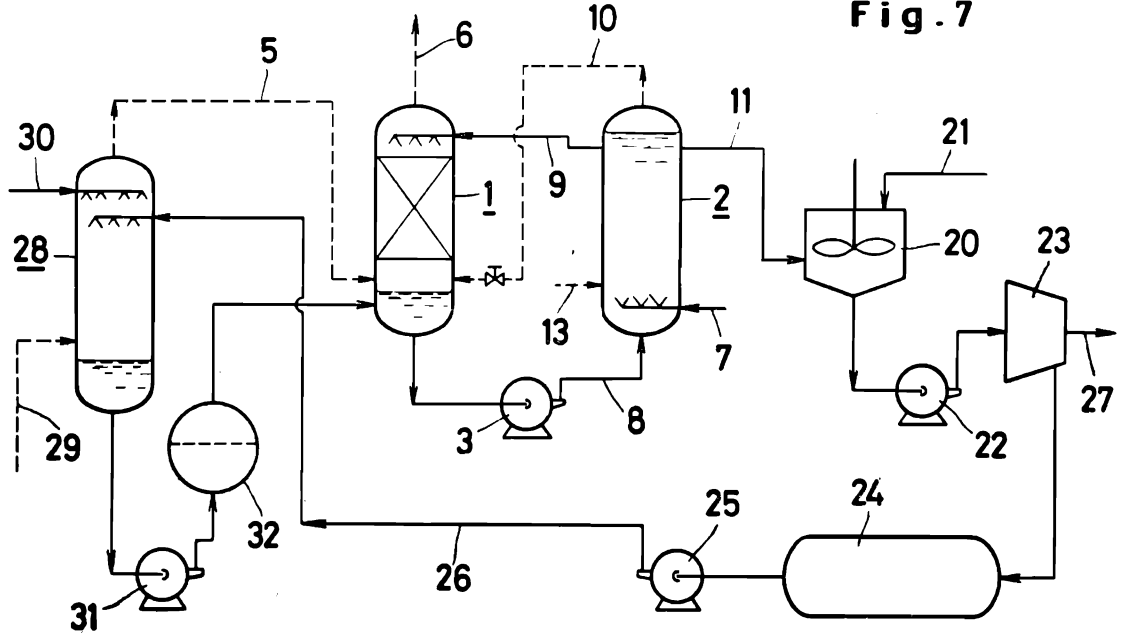


Fig . 8

