

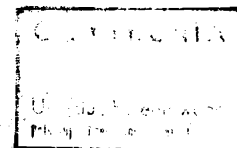
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

105299



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.04.75 (P. 179422)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1980

Int. Cl.² B01J 1/00
F28C 3/06

Twórcy wynalazku: Herman P. Meissner, Frank Schora

Uprawniony z patentu: Institute of Gas Technology, Chicago (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wysokotemperaturowy sposób wymiany ciepła oraz wymiany masy, zwłaszcza usuwania niepożądanych składników ze strumienia gazu

1

Przedmiotem wynalazku jest wysokotemperaturowy sposób wymiany ciepła oraz wymiany masy, zwłaszcza usuwania niepożądanych składników ze strumienia gazu. Sposób według wynalazku można wykorzystywać do ogrzewania lub chłodzenia strumieni gazu o wysokiej temperaturze, a także do wymiany energii cieplnej między jednym strumieniem gazowym a innym strumieniem gazu lub cieczy. Sposób według wynalazku nadaje się do wymiany ciepła w rozmaitych procesach chemicznych i/lub usuwania niepożądanych rozdrobnionych materiałów i substancji chemicznych ze strumieni odlotowych. Wynalazek dotyczy zwłaszcza usuwania związków siarki z gorących gazów przy użyciu stopionych metali ciężkich reagujących ze związkami siarki z utworzeniem nielotnych siarczków. Siarczki te rozkłada się w oddzielnym naczyniu, zregenerowany reagent metaliczny zwraca się, używając go w znacznym nadmiarze do dalszych reakcji, a siarkę elementarną odzyskuje się. Sposób według wynalazku jest szczególnie przydatny w przypadkach, w których temperatura strumieni gazowych lub ich korozyjność przewyższa wartości dopuszczalne dla normalnych materiałów konstrukcyjnych i/lub w których ilość ciał stałych wprowadzanych do układu jest wystarczająca do spowodowania zanieczyszczenia konwencjonalnych powierzchni wymiany ciepła.

Dotychczas przy wymianie ciepła do pracy w ta-

2

kich surowych warunkach konstruowano wymienniki ciepła typu rekuperatorów, które wykonywano raczej z trudnopalnych materiałów ceramicznych niż ze zwykłych metali. Złe przewodnictwo ciepła, kruchość i wysoki koszt wytwarzania stanowią jednak wady takich urządzeń. Ponadto, w konwencjonalnych rekuperatorowych wymiennikach ciepła powierzchnie wymiany ciepła często się zanieczyszczały, wskutek osadzania wprowadzanych z gazami cząstek stałych lub cieczy, przyczyniając się do zwiększenia ilości prac mających na celu utrzymanie ruchu i powodując trudności eksploatacyjne.

Jako rozwiązanie alternatywne w stosunku do rekuperatorowych wymienników ciepła stosowano w przypadku pracy w opisanych wyżej trudnych warunkach w wysokiej temperaturze, regeneracyjne wymienniki ciepła, takie jak ceglane komory regeneracyjne używane w połączeniu z piecami w przemyśle stalowym. Nawet mimo zadawalającej pracy takie regeneracyjne wymienniki ciepła odznaczają się pewnymi wadami. Mianowicie, dla osiągnięcia pożądanego stanu ustalonego muszą pracować cyklicznie, parami, co wymaga stosowania zaworów przystosowanych do ruchu w trudnych warunkach wysokotemperaturowych oraz złożonej regulacji procesu, powodując przy tym nieuniknione mieszanie strumieni gazowych podczas przełączania oraz trudności przy eksploatacji urządzeń pod zwiększonym ciśnieniem.

Innym problemem oczekującym rozwiązania jest usuwanie niepożądanych składników ze strumienia gorących gazów.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 690 808 przedstawiono ostatnio opracowany sposób usuwania związków siarki drogą reakcji gazów spalinowych w komorze spalania ze stopioną miedzią i następującej potem obróbki siarczku miedzi mającej na celu oczyszczenie miedzi i otrzymanie dwutlenku siarki.

Sposób ujawniony w powyższym opisie patentowym polega na tym, że w komorze spalania, tuż za strefą spalania znajduje się zbiornik z mieszaniną, zawierający roztopioną miedź. Nad tym zbiornikiem znajduje się drugi zbiornik z roztopioną miedzią, z którego miedź w postaci wąskich strumieni lub kropli spływa do zbiornika dolnego wchodząc po drodze w kontakt z gazami spalinowymi i reagując ze związkami siarki. Miedź ze zbiornika dolnego, po regeneracji podaje się do zbiornika górnego. W ten sposób krążąca w obiegu roztopiona miedź pozwala na ciągłe usuwanie siarki z gazów spalinowych.

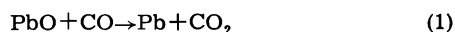
Niniejszy wynalazek pozwala na polepszenie warunków wymiany ciepła w wysokich temperaturach i utrzymanie dobrego przewodnictwa cieplnego podczas długiej eksploatacji w układach nie związanych z komorą spalania. Ponadto stwarza on możliwości wysokotemperaturowej wymiany ciepła, w której następuje usunięcie niepożądanych materiałów stałych, ciekłych lub gazowych z przepływających strumieni gazowych. Usuwanie, sposobem według wynalazku, tych niepożądanych materiałów z przepływających gazów realizuje się bez ogrzewania lub chłodzenia strumienia gazu. Wysokotemperaturową wymianę ciepła i/lub usuwanie materiałów sposobem według wynalazku można wykonywać w szerokim zakresie ciśnień. Sposób według wynalazku umożliwia ponadto zbliżenie się do pożądanego stanu ustalonego, jak również pozwala na pracę w przeciwnym kierunku pozwalając tym samym na wymianę ciepła między dwoma strumieniami gazowymi lub między strumieniem gazowym a strumieniem ciekłym. Wymianę ciepła sposobem według wynalazku można prowadzić przy użyciu tego samego medium, co stosowane do usuwania niepożądanych składników gazowych i/lub materiałów rozdrobnionych ze strumienia lub strumieni będących przedmiotem obróbki. Sposobem według wynalazku można selektywnie usuwać niepożądane składniki gazowe z gorących gazów otrzymanych w wyniku spalania lub hydrogazyfikacji węgla.

Sposób według wynalazku polega na tym, że strumień gazu wprowadza się do organicznej komory przepływowej, w której dolnej części znajduje się kąpiel z cieczy składającej się ze stopionych metali i/lub stopionych soli nieorganicznych. Z cieczy tej wytwarza się krople. Krople wymieniają ciepło ze strumieniem gazu, a ponadto mogą zatrzymywać niepożądane składniki strumienia gazu lub wejść w reakcję chemiczną z niepożądanym składnikiem strumienia gazu, tym samym powodując jego usunięcie. Krople następnie opadają

do basenu, w którym znajduje się ciecz, po czym z cieczy tej ponownie wytwarza się krople. Ciecz z basenu doprowadza się do pożądanego stanu. W przypadku gdy celem procesu jest wymiana ciepła, doprowadza się ją do pożądanego temperatury. W przypadku, gdy celem procesu jest usunięcie niepożądanego składnika, na przykład usunięcie związków siarki ze strumienia gazu i gdy cieczą jest stopiony ołów, ciecz znajdującą się w basenie komory przepływowej regeneruje się przez rozkład siarczku ołowiu i zawrócenie roztopionego ołowiu do układu. Dobór cieczy zależy od tego co jest celem procesu, uwzględniając parametry procesu.

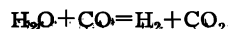
W wielu procesach przemysłowych wytwarza się duże ilości gazów o wysokiej temperaturze, nazywanych gazami redukującymi. Takie gazy redukujące zawierają na ogół wodór, parę wodną, tlenek węgla i dwutlenek węgla. W gazach takich może też występować azot i węglowodory, natomiast nigdy nie zawierają one tlenku cząsteczkowego w znaczących ilościach. Własności redukujące gazu w odniesieniu do określonych materiałów zależą od temperatury, stosunku ilości wody do węglowodorów i stosunku ilości dwutlenku węgla, do tlenku węgla, które to stosunki dotyczą zawartości wyrażanych w procentach objętościowych: H_2O/H_2 i CO_2/CO .

Zilustrowano to na przykładzie następujących reakcji:



Gaz redukujący spowoduje, że reakcja będzie przebiegać w kierunku na prawo według schematu (1) w temperaturze $425^\circ C$, jeżeli stosunek H_2O/H_2 nie przekracza wartości około $2,5 \times 10^4$, lub w temperaturze $920^\circ C$, jeżeli nie przekracza on wartości około $2,8 \times 10^4$. Reakcja (2) będzie przebiegać na prawo w temperaturze $426^\circ C$, jeżeli stosunek CO_2/CO nie przekracza $2,5 \times 10^5$, lub w temperaturze $920^\circ C$, jeżeli jest on mniejszy od $2,5 \times 10^4$. Innymi słowy, tlenek ołowiu nie tworzy się w zetknięciu z nawet bardzo łagodnie redukującymi gazami, a mianowicie z gazami zawierającymi niewielkie tylko, w stosunku do CO_2 i H_2O , ilości CO i H_2 .

Gaz wykazujący własności redukujące w stosunku do pewnego tlenku, takiego jak tlenek ołowiu, często nie redukuje innych tlenków. Jak stwierdzono uprzednio, stosunek CO_2/CO wymagany do zredukowania tlenku cynku w temperaturze $920^\circ C$ jest mniejszy od $2,5 \times 10^4$, zaś do zredukowania tlenku żelaza nie powinien przekraczać około 0,45. Wiadomo oczywiście, że stosunku H_2O/H_2 i CO_2/CO związane są z tak zwaną reakcją konwersji tlenku węgla parą wodną:



Oznacza to, że w gazie o składzie równowagowym stosunki H_2O/H_2 i CO_2/CO przybierają wartości, dla których gaz redukuje dany tlenek według obu wspomnianych wyżej reakcji, bądź też nie redukuje go według żadnej z nich.

Gazy redukujące są zazwyczaj zanieczyszczone siarkowodorem lub innymi gazowymi związkami siarki, takimi jak siarczek karbonylu. Jednym z przykładów jest gaz opałowy wytwarzany drogą reakcji węgla lub koksu z parą wodną lub z mieszaniną tlenu i pary wodnej w podwyższonej temperaturze. W wyniku takiej reakcji tworzy się złożona mieszanina gazowa zawierająca wodór, tlenek węgla, metan, parę wodną i inne gazy, wraz z siarkowodorem i innymi związkami siarki. Niepożądane związki siarki pochodzą od siarki zawartej w węglu. Innymi gorącymi, redukującymi gazami opałowymi są gazy powstające w reakcji węglowodorów z ropy naftowej z parą wodną lub z mieszaniną pary wodnej i tlenu w podwyższonej temperaturze. Wśród składników takiego gazu znajdują się różne gazowe węglowodory, wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla i niepożądane związki siarki utworzone z siarki występującej w ropie naftowej. W wielu strumieniach gazowych w rafineriach ropy naftowej, zawierających głównie węglowodory, znajdują się niepożądane związki siarki pochodzące z siarki obecnej w surowej ropie.

Na ogół bardzo jest pożądaną, a czasami wręcz istotną usunięcie wspomnianych wyżej związków siarki z tych gazów. Zwykle najpierw chłodzi się gaz do stosunkowo niskiej temperatury, po czym przemycia się gaz roztworem wodnym zawierającym rozpuszczalny w wodzie reagent, taki jak węglan. Jeżeli gazy redukujące mają być stosowane w podwyższonej temperaturze, wówczas po ochłodzeniu i przemyciu muszą być ponownie podgrzane. Takie ochłodzenie i ponowne ogrzewanie stosowane w celu usunięcia siarki jest oczywiście niepożądane ze względu na złożoność procesu i urządzeń oraz koszty z tym związane. Ponadto straty energii cieplnej podczas chłodzenia i ponownego ogrzewania winny być wyeliminowane w przypadku wielu procesów przemysłowych. Dlatego też, oczywiście, istnieje potrzeba opracowania sposobu usuwania związków siarki z gazów nie wymagającego wstępnego chłodzenia.

Sposób według wynalazku można realizować przy zastosowaniu urządzenia, w którym niepożądaną siarkę usuwa się z gorących gazów redukujących przy użyciu stopu zawierającego stopiony reagent metaliczny i tworzący się w reakcji siarczek metalu, nie usuwając jednocześnie innych połączonych gazowych składników gorącego gazu redukującego. Utworzony siarczek metalu regeneruje się uzyskując siarkę i zregenerowany reagent metaliczny, po czym nadmiar reagenta metalicznego zawraca się do strefy reakcyjnej stanowiącej zamkniętą przestrzeń, w której wytwarza się krople. Sposób według wynalazku i urządzenie pozwalają na usunięcie z gorących gazów redukujących niepożądanych związków siarki, takich jak siarkowodór, siarczek karbonylu, merkaptany i tym podobne w postaci siarczku metalu, takiego jak siarczek ołowiu, który poddaje się regeneracji uzyskując w komorze regeneracyjnej elementarną siarkę i stopiony ołów, zawracany w nadmiarze w stosunku do ilości potrzebnej do reakcji ze związkami siarki znajdującymi się w gorących gazach

redukujących. Cechą charakterystyczną sposobu według wynalazku jest prowadzenie reakcji w takich warunkach, w których siarczek metalu znajduje się w roztworze lub też w postaci stałej, w dającej się pompować zawieszynie w nadmiarze metalu znajdującego się w obiegu. Stop łatwo jest wówczas transportować do strefy regeneracji.

Wynalazek i korzyści wynikające z jego stosowania staną się bardziej oczywiste po zapoznaniu się z załączonymi rysunkami, na których fig. 1 przedstawia perspektywiczny widok urządzenia z niektórymi częściami usuniętymi w celu pokazania szczegółów wnętrza. Urządzenie to przeznaczone jest do prowadzenia procesu wymiany sposobem według wynalazku.

Na rysunku fig. 2 przedstawiono schematycznie widok urządzenia do prowadzenia procesu wymiany sposobem według wynalazku w szeregu przeciwnieprądowo pracujących podobnych jednostek.

Na rysunku fig. 3 przedstawiono schematycznie urządzenie do prowadzenia procesu według wynalazku przy użyciu ciekłego nośnika ciepła stosowanego do wymiany ciepła między dwoma strumieniami gazowymi o różnej charakterystyce termicznej.

Na rysunku fig. 4 przedstawiono schematycznie widok szeregowo połączonych urządzeń uwidocznionych na rysunku fig. 3.

Na rysunku fig. 5 graficznie zilustrowano ciągły sposób usuwania zasadniczo wszystkich związków siarki z gorących gazów redukujących drogą tworzenia siarczku metalu, regeneracji metalu i jego zawracania do obiegu.

Na rysunku fig. 6 podano wykres zależności składu mieszaniny ołowiu i siarczku ołowiu od temperatury.

Sposób według wynalazku polega na bezpośredniej wymianie ciepła i/lub masy między przepływającym strumieniem gazu i ciekłym nośnikiem ciepła. Przy wymianie ciepła realizowanej sposobem według wynalazku prężność pary ciekłego nośnika ciepła winna być jak najniższa, a korzystnie pomijalna w stosowanym zakresie temperatur. Tak więc stopień odparowania ciekłego nośnika ciepła, winien być minimalny, aby ciepło dostarczane lub odprowadzane z układu służyło do zmiany temperatury nośnika a nie do jego odparowywania. Według wynalazku, gdy celem jest wymiana ciepła, jako ciekły nośnik ciepła stosuje się substancję niereagującą chemicznie ze składnikami przepływającego strumienia gazowego. Według innej wersji ciekły nośnik ciepła ulega pożądanym reakcjom chemicznym z pewnymi składnikami przepływającego strumienia gazowego, powodując usunięcie niepożądanych składników ze strumienia.

Sposób według wynalazku realizuje się wytwarzając w przepływowej komorze krople ciekłego nośnika ciepła o dużej powierzchni stanowiącej powierzchnię wymiany ciepła z gazem przepływającym przez komorę. Stosowany tu termin kropla obejmuje wszystkie ciekłe cząstki o rozmiarach od drobnej mgły do dużych kropli i nie jest ogra-

niczony do ciekłych cząstek o jednakowych rozmiarach ani też cząstek o określonym kształcie.

Strumień kropeł można wytworzyć wprowadzając ciecz do przepływającego gazu przy użyciu wirnika lub wirującego talerza częściowo zanurzonego w cieczy znajdującej się na dnie komory, bądź też stosując kondensator rozpryskowy i tym podobne. Alternatywnie taki strumień kropeł można wytworzyć za pomocą strumienia gazu wprowadzanego do cieczy. Krople można też utworzyć stosując odpowiednie głowice lub dysze rozpryskowe umieszczone w komorze, w której znajduje się cyrkulowana ciecz. Krople cieczy przemieszczające się w gazie mogą wymieniać ciepło z przepływającym gazem, po czym są zawracane do obiegu. Ciekły nośnik ciepła można utrzymywać w żądanym zakresie temperatur cyrkulując roboczą ciecz i poddając zetknięciu z drugim strumieniem gazowym, w którym następuje wymiana ciepła w ilości odpowiadającej ilości ciepła wymienianej z pierwszym strumieniem gazu. Alternatywnym sposobem doprowadzania lub odprowadzania ciepła z ciekłego nośnika ciepła może być umieszczenie w cieczy węzłownic grzejnych lub chłodzących.

Do materiałów odpowiednich do stosowania w wyższych temperaturach zalicza się metale oraz inne materiały nieorganiczne i organiczne pozostające niskolepkimi cieczami o małej prężności pary w żądanym zakresie temperatur. Wybór odpowiedniego nośnika ciepła dyktowany jest składem strumienia gazowego poddawanego obróbce. I tak, na przykład, gaz zawierający 5% H_2O i 5% CO_2 oraz po 45% H_2 i CO można chłodzić lub ogrzewać w zakresie temperatur od około 327°C do około 800°C przy użyciu stopionego ołowiu /temperatura topnienia 327°C/, ponieważ ołów nie reaguje z takim gazem. Jeżeli natomiast pożądane byłoby usunięcie H_2O i CO_2 z tego gazu, odpowiednio byłoby zastosowanie ciekłego magnezu, ponieważ magnez reagowałby w znacznym stopniu z H_2O i CO_2 . Jeżeli zatem celem byłoby usunięcie H_2O i CO_2 z gazu z jednoczesną wymianą ciepła, magnez byłby korzystniejszy niż ołów.

Rodzaj odpowiedniego stopu zależy ponadto od temperatury topnienia materiału i najniższej temperatury układu wymieniającego ciepło. Jeżeli, na przykład, ma się wymienić ciepło w zakresie 500—800°C, nie można oczywiście stosować miedzi /temperatura topnienia 1083°C/, natomiast dopuszczalne jest użycie niżej topliwych metali, takich jak ołów /temperatura topnienia 327°C/ i cyna /temperatura topnienia 232°C/. Podobnie, nie można by stosować do tego celu chlorku sodowego /temperatura topnienia 801°C/, zaś odpowiednie byłyby niżej topliwe materiały, takie jak LiI /temperatura topnienia 446°C/.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku wyłącznie do wymiany ciepła na ogół ważne jest, aby opuszczające wymienniki gazy były w jak najmniejszym stopniu zanieczyszczone parami ciekłego nośnika ciepła. Wysokie ciśnienie cząsteczkowe ciekłego nośnika ciepła w gazach odlotowych są niepożądane z wielu przyczyn, takich jak straty cieczy, toksyczność takich gazów i komplikacje przy dalszej obróbce gazów. Tak więc sól meta-

liczny, który wrze w temperaturze 349°C pod ciśnieniem atmosferycznym, byłby nie do przyjęcia, jeżeli temperatura gazów opuszczających wymiennik ciepła pracujący pod ciśnieniem atmosferycznym przekraczałaby około 500°C. Magnez byłby stosunkowo niekorzystną cieczą do stosowania w temperaturze 500°C, gdyż ciśnienie jego pary w tej temperaturze jest stosunkowo wysokie /około 0,1 mm Hg/. Znacznie lepszy do stosowania w temperaturze 500°C byłby ołów, którego prężność pary wynosi około 10^{-5} mm Hg. Te same zasady obowiązują przy wyborze innych materiałów ciekłych.

Ciekły nośnik ciepła winien odznaczać się, korzystnie, niską lepkością, bowiem w przeciwnym razie trudno będzie zdyspergować go do małych kropeł. I tak, czyste żelazo nie jest odpowiednie do stosowania w pobliżu temperatury topnienia, ponieważ jest dość lepkie, podobnie jak wiele krzemianów w postaci stopionej. Korzystne jest stosowanie innych metali, takich jak ołów lub cyna, bądź też soli, takich jak chlorki, których lepkość jest niewielka.

Jako ciekłe nośniki ciepła można stosować stopy, korzystne ze względu na znacznie niższą temperaturę zestalania /zależną od składu/ niż w przypadku czystych metali. Na przykład, stop ołowiu i cyny, zawierający 6,19% cyny, topnieje w temperaturze 183°C, podczas gdy temperatura ołowiu wynosi 327°C, a temperatura topnienia cyny wynosi 232°C. Podobnie, jednofazowy stop mieszaniny soli wykazuje temperaturę topnienia niższą niż temperatury topnienia czystych składników. I tak, mieszanina $LiCl$ i KCl zawierająca 41% KCl topnieje w temperaturze 352°C, podczas gdy temperatury topnienia KCl i $LiCl$ wynoszą, odpowiednio 776 i 614°C.

Jako ciekły nośnik ciepła można stosować medium niereagujące chemicznie ze składnikami strumienia gazowego, będące wówczas wyłącznie nośnikiem ciepła. W takich przypadkach, jeżeli przepływające gazy zawierają ciecie lub ciała stałe, część z nich będzie wychwytywana przez ciekły nośnik ciepła. Z nośnika można je usuwać takimi sposobami, jak sączenie, sedimentacja i inne, których wybór należy do prowadzącego proces.

W razie konieczności usunięcia niepożądanego składnika lub składników gazowych, ciekłych lub stałych z przepływającego strumienia gazowego można, drogą właściwego wyboru ciekłego nośnika ciepła, zrealizować żadaną wymianę ciepła i jednocześnie usunąć niepożądany składnik ze strumienia gazowego. Jako ciekły nośnik ciepła stosować można stopiony metal lub sól nieorganiczną wchodzącą w reakcję chemiczną z niepożądanym składnikiem, wskutek czego usuwa się go ze strumienia gazowego. Produkt reakcji nie może być lotny. W takich przypadkach produkt reakcji musi być łatwo usuwalny z ciekłego nośnika ciepła w celu umożliwienia regeneracji i zawrotu.

Drogą właściwego doboru cieczy wprowadzanej do strumienia gazowego można także selektywnie usunąć niepożądane składniki gazowe z gorącego gazu nie obniżając jego temperatury. Jednym z

przykładów jest usuwanie pary tlenku sodu z gorących gazów pochodzących ze spalania lub hydrogazyfikacji węgla. Tlenek sodu usuwa się przepuszczając gazy zanieczyszczone Na_2O przez komorę rozpryskową, jak to pokazano na rysunku fig. 1, stosując kwaśną ciecz, taką jak krzemian sodowy lub fosforan sodowy o odpowiednim składzie. Tlenek sodu z gazów reaguje tworząc fosforan sodowy. Kwasowość i temperatura fosforanu sodowego są funkcjami stosunku $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$, jak to podano w Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, I wydanie, tom X, str. 445. Utrzymując stosunek $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ równy 1,5 usunęłoby się Na_2O z przepływających gazów. Stosunek $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ można utrzymywać na żądanym poziomie dodając P_2O_5 do układu. Stały fosforan sodowy można łatwo usunąć z układu. Ilość pary wodnej w gazach spalinowych nie ma w tym przypadku żadnego wpływu, pomimo tendencji stopionego fosforanu sodowego do wychwytywania pary wodnej, co obniża jego temperaturę topnienia. Tlenki potasu można usunąć z gorących gazów za pomocą reakcji tego samego typu. W szeregu takich jednostek można zastosować różne reagenty chemiczne w celu selektywnego usunięcia wielu niepożądanych składników gazowych.

Poniżej opisano bardziej szczegółowo urządzenie przedstawione na rysunku fig. 1. W zamkniętej komorze 10 znajduje się wał napędowy 12 odpowiednio zaczopowany w ścianach 13 i 14. Na wale 12 zamocowane są na stałe koła łopatkowe 15 i 16, które obracają się wraz z wałem. Na dnie komory 10 znajduje się kąpiel 17 stopu lub cieczy, której lustro jest na takim poziomie, aby dolne części kół 15 i 16 były w niej zanurzone. Zewnętrzna chłodnica 18, również zanurzona w kąpeli 17, służy do wymiany ciepła z otoczeniem. Kąpiel 17 można utrzymywać w żądanej temperaturze drogą wymiany ciepła przez ściany komory lub przez powierzchnię wymiany ciepła znajdującą się w kąpeli. Gorący gaz przeznaczony do ochłodzenia lub ogrzania dostarcza się do komory 10 przewodem 19, zaś odprowadza otworem 20 i przewodem 21.

Podczas ruchu kąpiel 17 utrzymuje się w żądanej, określonej zawczasu temperaturze przy użyciu wymiennika ciepła 18 i obraca się wałem napędowym 12 powodując wirowanie kół 15 i 16 i w ten sposób, wytwarzanie strumienia kropeł cieczy w gazie przepływającym przez komorę 10. Wskutek rozwinięcia dużej powierzchni tak otrzymanych kropeł następuje bardzo szybka i efektywna wymiana ciepła ze strumieniem gazowym przepływającym przez komorę 10. Komora 10 wypełniona jest kroplami pierwotnej cieczy, podrzucającej do góry szybko obracającymi się kołami zanurzonymi częściowo w kąpeli 17 znajdującej się w dolnej części zbiornika. Krople przelatują do góry przez gaz, po czym spadają przez gaz do kąpeli 17 wymieniając ciepło z gazem. Niektóre z kropeł uderzają o sufit komory, skąd ściekają opadając przez warstwę gazu. Ciecz pierwotną w tym wymienniku można z kolei chłodzić lub ogrzewać za pomocą drugiej cyrkulującej cieczy przepływającej przez węzownicę 18 zanurzoną w

kąpeli 17 i utrzymywaną w żądanej temperaturze. Jako tę drugą ciecz można stosować stopioną sól lub stopiony metal, bądź też olej węglowodorowy, a ciepło przenoszone jest przez tę ciecz w postaci ciepła namacalnego. Alternatywnie w węzownicy tej można odparowywać wodę w odpowiedniej temperaturze i pod odpowiednim ciśnieniem. Pierwotny ciekły nośnik ciepła można też cyrkulować przez zewnętrzny wymiennik ciepła. Sposoby doprowadzania zamiast odprowadzania ciepła od pierwszej cieczy są oczywiste. Duży strumień ciepła przenoszony między gazem a pierwszym ciekłym nośnikiem ciepła można osiągnąć dzięki dużemu stężeniu kropeł cieczy w komorze 10, które można uzyskać wieloma sposobami.

Jako pierwszy ciekły nośnik ciepła można stosować stopiony metal lub stopioną sól, zależnie od wymagań co do jej właściwości. Jeżeli z gazem wprowadza się ciała stałe lub ciecie, to część z nich będzie wychwytywana przez pierwszy ciekły nośnik ciepła. Jeżeli materiały te są nierozpuszczalne w nośniku ciepła, można usunąć je drogą sączenia, zgarniać z powierzchni fazy ciekłej lub podobnymi sposobami.

Urządzenie przedstawione na rysunku fig. 1 wykazuje wiele zalet w stosunku do zwykłych, rekuperatorowych lub regeneracyjnych wymienników ciepła. Do minimum zmniejszone są trudności konstrukcyjne, ponieważ w stosunku do żadnej z części urządzenia nie trzeba stosować bezpiecznych ograniczeń temperaturowych. Na przykład koła łopatkowe 15 i 16 oraz wał 12, można w razie potrzeby chłodzić od wewnątrz, podobnie jak i ściany komory rozpryskowej. Wymiana ciepła jest doskonała, zwłaszcza ze względu na ciągłe odnawianie powierzchni kropeł, wskutek czego nie istnieje problem zanieczyszczania. Łatwo jest prowadzić operacje w systemie ciągłym i w bardzo wysokich temperaturach.

Na przykład objętość wolnej przestrzeni w komorze 10 ponad powierzchnią cieczy wynosi około 27 m^3 . Przez komorę przepuszcza się pod ciśnieniem atmosferycznym, gazowy azot wprowadzając go w temperaturze około 540°C . Cieczą chłodzącą jest stopiony ołów o temperaturze około 315°C , którego gęstość wynosi $10,5 \text{ g/cm}^3$, a ciepło właściwe wynosi $0,011 \text{ Kcal/kg}^\circ\text{C}$, średnica kropeł wytwarzanych przez koła łopatkowe wynosi średnio około $1,3 \text{ mm}$. Współczynnik przenikania ciepła między kroplami a gazem waha się w granicach około $170\text{--}8400 \text{ Kcal/m}^3 \text{ przestrzeni gazowej/godzinę}^\circ\text{C}$. Przy liniowej prędkości przepływu gazu wynoszącej około $0,3 \text{ m/sekundę}$ od strony wlotu gorących gazów można je schłodzić o około 110°C , to znaczy przy wylocie z komory ich temperatura wynosi około 430°C . Wprawdzie w urządzeniu przedstawionym na rysunku fig. 1 można zrealizować współ- i przeciwpływowy przepływ cieczy i gazu, jednak w jednej komorze osiąga się niewielką tylko poprawę wymiany ciepła przy przepływie przeciwpływowym, jeżeli nie jest ona dostatecznie długa, a to ze względu na intensywne mieszanie.

Sposób według wynalazku zilustrowany na fig. 1 dotyczy procesu jednostopniowego. Sposób według

wynalazku może być prowadzony także w wielu szeregowo połączonych urządzeniach pracujących współ- lub przeciwnie, jak to uwidoczniło na rysunku fig. 2. Komory 22, 23 i 24 połączone są szeregowo przewodami 25 i 26. Podobnie, kąpiele 27, 28 i 29 połączone są przewodami 30 i 31, a ciecz z tych kąpieleli zwracana jest przewodem 32 za pomocą pompy 33, przepływając przez wymiennik ciepła 36. Koła łopatkowe 39—47 osadzone są na wale napędowym 48 zaczepowanym w ścianach komór 22, 23 i 24. Są one obracane przy użyciu odpowiedniego silnika nie pokazanego na rysunku. Przy większej liczbie komór lub stopni połączonych szeregowo można bardziej zbliżyć się do rezultatów osiąganych przy przepływie przeciwnieprądowym w urządzeniach konwencjonalnych.

Sposób według wynalazku można realizować w urządzeniu zilustrowanym na rysunku fig. 3. Równolegle połączone komory 49 i 50 zapewniają wymianę ciepła między dwoma strumieniami gazowymi. W komorze 49 znajduje się wał napędowy 51 zaopatrzony w koła łopatkowe 52 i 53, których dolne części zanurzone są w kąpieleli 54. Podobnie, w komorze 50 znajduje się wał napędowy 55 z zamontowanymi na nim kołami łopatkowymi 56 i 57, częściowo zanurzonymi w kąpieleli 58. Jeden ze strumieni gazowych wpływa przewodem 59 i odpływa przewodem 60, natomiast inny strumień wpływa przewodem 61, zaś odpływa przewodem 62. Ciecz recyркуluje się między kąpielami 54 i 58, przewodami 63 i 64. Sposobem tym jeden z wprowadzanych strumieni gazowych może oddawać ciepło do kropele cieczy wytwarzanych w odpowiedniej komorze powodując podniesienie temperatury w kąpieleli znajdującej się w tej komorze. Ponieważ tę ciecz o stosunkowo wysokiej temperaturze transportuje się do drugiej kąpieleli, przeto krople cieczy wytwarzane w tej drugiej komorze mogą oddawać ciepło innemu strumieniowi gazowemu ogrzewając go. Dalsze korzyści można osiągnąć prowadząc operację systemem przeciwnieprądowym.

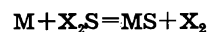
W celu zrealizowania wymiany ciepła między dwoma strumieniami gazowymi w systemie przeciwnieprądowym parę komór, takie jak pokazane na rysunku fig. 3, można łączyć szeregowo względem przepływu gazu, jak to zilustrowano na rysunku fig. 4. W układzie tym następuje wymiana ciepła między komorami 83, 84 i 85, a odpowiednio komorami 82, 81 i 80 i między przepływającymi przeciwnieprądowo w stosunku do siebie gazami wprowadzanymi, odpowiednio, przewodami 74 i 70. Jak to wyjaśniono przy omawianiu fig. 3, kąpiele 88 i 89, 87 i 90 oraz 86 i 91 przenoszą ciepło odpowiednio między komorami 83 i 82, 84 i 81 oraz 85 i 80. Przez zastosowanie takich komór pracujących w systemie przeciwnieprądowym osiąga się zbliżenie temperatury przy wlocie 70 i przy wylocie 77, jak również temperatury, przy wlocie 74 i przy wylocie 73, a tym samym przybliżenie się do pożądanego stanu ustalonego.

Wiele gorących strumieni gazowych niesie z sobą rozdrobnione materiały stałe, które trzeba usunąć przed dalszą obróbką gazu. Na przykład, przy zgazowywaniu sproszkowanego węgla drogą reak-

cji z wodorem, parą wodną lub tlenem popioły stanowiące pozostałość poreakcyjną zawieszone są w stanowiącym produkt strumieniu gazowym w postaci drobnoziarnistego ciała stałego. Częstkom takim można nadać ładunek elektrostatyczny sposobami dobrze znanymi przy odpylaniu elektrostatycznym. W typowym, dwustopniowym odpylaczu elektrostatycznym pył znajdujący się w gazie przepływa najpierw przez „stopień jonizujący”, a mianowicie przez system cienkich drutów wolframowych i uziemionych płyt, w którym różnica potencjałów między drutami a płytami wynosi około 13 000 woltów. Częstki pyłu stykające się z tym układem stają się szybko naładowane. W drugim stopniu osadzania cząstki przepływają między równoległe umieszczonymi płytami metalowymi oddalonymi od siebie o 6—8 mm, między którymi utrzymuje się różnicę potencjałów około 6000 woltów. Według wynalazku płyty z drugiego stopnia można zastąpić cieczą przewodzącą elektryczność znajdującą się w dwóch sąsiadujących komorach rozpryskowych, przez które szeregowo przepływa zapyłony gaz. W odizolowanych elektrycznie kąpielach przewodzących cieczy w obu komorach utrzymuje się potencjał około 6000 woltów. Dlatego też naładowane cząstki pyłu przyciągane są i wychwytywane przez naładowany stopiony metal lub stopioną sól z tych komór. Tego typu operacje wykonuje się, z dobrymi wynikami, w temperaturach do około 650°C i pod ciśnieniem do 110 atm.

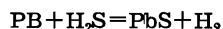
W przypadku niektórych zapyłonych gazów można wyeliminować etap jonizowania. Dwie komory zawierające naładowane krople cieczy spełniają wówczas funkcję jonizatora i łapacza cząstek. Czasami można też uzyskać pewne korzyści mieszając krople o przeciwnych ładunkach w jednym naczyniu, co można osiągnąć rozpryskując w danej komorze ciecz z dwóch oddzielnych kąpieleli. Odpylanie można również prowadzić przy użyciu jednej kąpieleli cieczy przewodzącej elektryczność, utrzymywanej przy stosunkowo wysokim potencjale, tak, że naładowane są też wytwarzane krople, wskutek czego z przepływającego strumienia gazowego usuwane są rozdrobnione materiały.

Sposobem według wynalazku zasadniczo można usunąć zanieczyszczenia siarkowe i siarkowodór z gorących gazów redukujących bez konieczności ich ochłodzenia i ponownego ogrzewania. Nie ma potrzeby zmniejszania ilości ciepła niesionego z gazami redukującymi przy wprowadzaniu ich do strefy oczyszczania lub strefy reakcyjnej, w której gazy stykają się ze stopionym metalem ciężkim, który można utrzymywać w podwyższonej temperaturze. Jako reagenty metaliczne można stosować rozmaite stopione metale ciężkie będące cieczami w podwyższonych temperaturach, które z gazami stanowiącymi przedmiot zainteresowania, tworzą raczej siarczki niż tlenki. Reakcję przebiegającą w strefie oczyszczania, w której następuje usunięcie siarki, można zapisać następująco:



M oznacza tu zdefiniowany uprzednio reagent metaliczny, X oznacza atom wodoru, rodnik metylo-

wy i tym podobne, zaś MS oznacza siarczek metalu. W korzystnej wersji sposobu według wynalazku w strefie oczyszczania lub w strefie reakcyjnej siarkowodor poddaje się reakcji ze stopionym ołowiem, przebiegającej zgodnie z równaniem:



Po przebyciu strefy lub komory oczyszczania, w której zachodzi powyższa reakcja jeszcze gorące gazy, zasadniczo pozbawione siarkowodoru, opuszczają urządzenie. Stała równowagi ołowiu z siarkowodorem przybiera korzystnie wartości w temperaturach do około 1100°C, a nawet wyższych. Dlatego też w gazach odlotowych, doprowadzanych ze strefy oczyszczania, znajdują się tylko śladowe ilości siarkowodoru, jeżeli zapewniony jest dobry kontakt między gazem a stopionym metalem. Pożądaną dużą powierzchnię styku między gazem a stopionym metalem osiąga się różnymi środkami. W korzystnej wersji sposobu według wynalazku strumień kropeł wprowadza się do gazów przepływających przez komorę reakcyjną za pomocą wirującego talerza lub kół łopatkowych, jak to opisano uprzednio. Alternatywnie, taki strumień kropeł można otrzymać wprowadzając strumień gazu pod powierzchnię cieczy. W celu poprawienia wydajności gorące gazy można przemycić w dwóch lub więcej komorach tego typu połączonych szeregowo i pracujących, jak to opisano wcześniej, w systemie współ- lub przeciwpłomowym. W innej wersji można zastosować kolumnę z wypełnieniem, w której stopiony ołów płynie do dołu, w przeciwpłom do gazów płynących ku górze. Można stosować także inne urządzenia.

Jeżeli stosunki $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ i CO_2/CO przybierają, jak stwierdzono uprzednio, odpowiednie wartości, to nie tworzą się niepożądane tlenki i reagent metaliczny zachowuje zdolność do reakcji z siarką. Oznacza to, że stopiony reagent metaliczny tworzy raczej siarczek metalu niż tlenek metalu. Spośród metali o takich właściwościach można wymienić ołów, nikiel, srebro, miedź, cynę i żelazo. Stopy stanowiące mieszaniny tych metali można także używać w sposobie według wynalazku stosownie do warunków, co jest łatwo określić.

Utrzymywanie reagenta metalicznego w postaci ciekłej w strefie oczyszczania pożądane jest nie tylko ze względu na stosunkowo dużą łatwość przemieszczania między strefami oczyszczania i regeneracji, lecz również z uwagi na reaktywność. Częstki metalu w postaci ciała stałego nie byłyby zdolne do tak intensywnej reakcji, gdyż na ich powierzchni tworzyłaby się cienka warstwa siarczku powodując ustawianie reakcji mimo niektórego metalu znajdującego się we wnętrzu cząstek. W przypadku kropeł cieczy za każdym razem, gdy kropla spada do kąpieli i w odnowionej postaci wyrzucana jest do fazy gazowej, tworzy się nowa powierzchnia ciekłego metalu. Tak więc, można spowodować reakcję takiej ilości reagenta metalicznego, jaka jest potrzebna.

Należy zaznaczyć, iż powstający siarczek rozpuszcza się w metalicznym reagenście aż do osiągnięcia stanu nasycenia, a taki stopiony metal na-

sycony jego siarczkiem nazywany jest tutaj „stopem”. Dodatkowa ilość siarczku utworzonego lub dodanego stanu będzie występować jako odrębna faza stała lub ciekła, zawieszona w stopie, bądź też istniejąca jako warstewka graniczna stopu. Korzystniej faza stała wytrąca się w postaci małych płatków lub ziaren, a nie w postaci dużych kawałków. Takie niewielkie cząstki znajdują się potem w zawieszynie, która powstaje, na przykład, przy wprowadzaniu strumienia kropeł stopu do gazu zawierającego siarkę. Należy stwierdzić ponadto, że metal w tych stopach, nawet zawierających stałe cząstki siarczku ołowiu, odznacza się prawie tak samo dużą reaktywnością w stosunku do siarkowodoru, jak czyste metale. Dlatego też obecność stałych cząstek siarczku ołowiu nie czyni żadnej szkody, dopóki świeża powierzchnia ciekłego stopu metalu można doprowadzić do zetknięcia z gazem. Ponadto, przy dostatecznej ilości stopu zawieszinę stałego siarczku ołowiu można pompować prawie tak łatwo jak sam stopiony metal.

Strefę oczyszczania lub strefę reakcyjną można dokładniej zidentyfikować jako zawierającą taki stop lub zawieszinę w stopie. Zależność równowagowego składu mieszaniny odpowiedniego metalu ciężkiego i siarczku metalu od temperatury oraz warunki prowadzenia operacji stanowią o tym, czy siarczek metalu występuje w postaci stałej, czy znajduje się w roztworze. Wspomniana zależność pozwala na określenie, dla danej temperatury i stężenia siarki, czy siarczek metalu w tych warunkach obecny jest w postaci fazy stałej, czy też jest rozpuszczony w stopionym metalu. Stop znajdujący się w strefie reakcyjnej w każdym momencie zawiera nieco rozpuszczonego siarczku metalu i, być może, nieco stałych cząstek siarczku. Taki stop lub zawieszinę w sposób ciągły usuwa się ze strefy reakcyjnej, do której wprowadza się zregenerowany stopiony metal, często zawierający siarczek ołowiu lecz w mniejszych ilościach. Stop zawierający dostateczną ilość metalu stale zawraca się do strefy reakcyjnej nie tylko w celu wprowadzenia reagenta, zdolnego do zwiazania wszystkich związków siarki znajdujących się w gorących gazach redukujących lecz także podaje się go w nadmiarze wystarczającym do utworzenia dającej się pompować zawiesziny.

Stop zawierający utworzony siarczek metalu znajdujący się w roztworze i/lub zawieszynie doprowadza się ze strefy oczyszczania i podaje do strefy lub komory regeneracji, gdzie co najmniej część siarczku rozkładana jest do metalu i siarki elementarnej lub związku zawierającego siarkę. Te siarki lub związki ją zawierającą wyładowuje się z komory lub strefy regeneracji, a zregenerowany, stopiony metal stanowiący część stopu zawraca się do strefy oczyszczania w celu poddania go reakcji z nowymi strumieniami gorących gazów redukujących. Stop zawierający zregenerowany reagent metaliczny zawraca się w nadmiarze wynoszącym co najmniej około 30% objętościowych w stosunku do ilości potrzebnej do reakcji z zasadniczo wszystkimi, oznaczonymi uprzednio związkami siarki w gazie redukującym. Ten minimalny nadmiar stopu potrzebny jest w celu u-

zyskania środowiska odpowiedniego do przenoszenia stałych cząstek siarczku ołowiu przez pompę, przewody i komorę. Minimalny nadmiar zawracanego stopu pozwala zatem na usunięcie stałego siarczku metalu w postaci dającej się pompować zawiesiny. Korzystnie jest w praktyce utrzymywać w obiegu nadmiar stopu metalu kilkakrotnie większy od ilości potrzebnej do reakcji ze wszystkimi związkami siarki, na przykład nadmiar 100—200% objętościowych.

Strefa regeneracji zawiera oddzielną i niezależną komorę reakcyjną, w której zbiera się stopiony metal przeznaczony do zawrotu i wprowadzenia do strefy lub komory oczyszczania. Co najmniej część siarczku ołowiu przeprowadza się w niej do metalicznego ołowiu przy użyciu jednego z wielu znanych sposobów, takich jak przeprowadzenie w tlenek lub siarczan i reakcja tych tlenowych pochodnych z pozostałym siarczkiem ołowiu z utworzeniem metalicznego ołowiu i dwutlenku siarki. Tlenek ołowiu można też zredukować do ołowiu przy użyciu węgla, wodoru lub tlenku węgla. Według innego sposobu regenerację można prowadzić przedmuchując ołów zawierający rozpuszczony lub zawieszony siarczek ołowiu ograniczoną ilością powietrza w oddzielnym urządzeniu, czemu towarzyszy powstawanie elementarnego ołowiu i dwutlenku siarki, jeżeli regenerację wykonuje się sposobem przedstawionym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 281 237.

Siarczek ołowiu można także rozłożyć elektrolitycznie w wannie elektrolitycznej stosując ołów jako katodę, a pręt węglowy jako anodę. Jako elektrolit stosuje się wówczas roztwór siarczku ołowiu w innych materiałach przewodzących, takich jak siarczki oraz chlorki metali alkalicznych i tym podobnych. Zastosowanie mieszanych elektrolitów spośród tych ostatnich może być pożądane, a to w celu obniżenia temperatury topnienia, zwiększenia sprawności energetycznej i tym podobnej. Podczas elektrolizy na anodzie wydzielą się siarka, a na katodzie ołów metaliczny. Siarkę otrzymuje się w postaci stałej, ciekłej lub gazowej, w zależności od temperatury, ciśnienia i innych parametrów.

Siarczek ołowiu można wprowadzać do wanny w postaci cieczy lub stałego żuźla, bądź też w postaci roztworu albo zawiesiny w stopionym ołowiu. We wszystkich przypadkach siarczek ołowiu rozpuszcza się w pewnym stopniu w warstwie elektrolitu w wannie ulegając podziałowi między elektrolit i ołów zgodnie ze znanymi prawami dla procesu rozpuszczania składnika rozpuszczalnego w obu ciągłych warstwach cieczy. Obecność siarczku ołowiu w ołowiu stanowiącym katodę nie wpływa w znacznym stopniu na działanie katody.

Poniżej opisano ciągły sposób usuwania zasadniczo wszystkich, stanowiących zanieczyszczenia związków siarki z gorących gazów redukujących drogą tworzenia siarczku ołowiu w strefie oczyszczania. Siarczek ołowiu odprowadza się z tej strefy w postaci roztworu, a częściowo także w postaci zawiesiny w stopie ołowiu do strefy regeneracji, gdzie odzyskuje się ołów z co najmniej

części siarczku ołowiu i zawraca się go do strefy oczyszczania. Zgodnie ze sposobem według wynalazku konieczne jest zawracanie stopionego ołowiu ze stopem w ilości wystarczającej nie tylko do reakcji ze wszystkimi związkami siarki znajdującymi się w gorących gazach redukujących, ale także w ilości niezbędnej do uzyskania dającej się pompować zawiesiny stałego siarczku ołowiu. W przypadku wielu procesów przemysłowych można łatwo określić zawartość gazowych związków siarki w gorących gazach redukujących. W oparciu o te dane prowadzący proces może określić ilość stopionego ołowiu, którą należy zawrócić w postaci stopu do strefy reakcji nie tylko w celu reakcji ze wszystkimi znanymi związkami siarki w danym gorącym gazie redukującym. Ponadto, należy zwrócić stop w takim nadmiarze, aby utworzyć dającą się pompować zawiesinę stałego ołowiu w stopie. W przypadkach wątpliwych można określić ilość powstających związków siarki pobierając próbkę gorącego gazu redukującego i analizując ją. Nie jest niezbędna bardzo dokładna analiza, bowiem prowadzący proces może z pewnością określić, czy ilość stopionego metalu zawracanego ze stopem wystarczy do reakcji ze wszystkimi związkami siarki, opierając się na wynikach analizy podanej z określonym błędem, wyznaczy on najmniejszą i największą ilość metalu. Inaczej mówiąc, taka ilość stopu, która zawiera stopiony reagent metaliczny w nadmiarze co najmniej 30%, wyznaczana jest na podstawie określonej wcześniej zawartości siarki w gorących gazach redukujących. Oczywiście w przypadku zamiaru rozpuszczania całego utworzonego siarczku ołowiu należy zawracać duże ilości stopionego ołowiu, co najmniej 300% objętościowych, jak to wynika z wykresu fig. 6. Można też zainstalować czujnik pomiarowy do pobierania próbek gorącego gazu redukującego i analizowanie ich na zawartość siarki, na przykład spektrometrycznie.

Na rysunku fig. 5 zilustrowano zestaw aparatury dla sposobu według wynalazku w wersji, w przypadku której czujnik 202 podłączony jest do przewodu 203, którym doprowadza się gorące gazy redukujące. Próbkę pobierane do analizy mogą przepływać przez czujnik, w którym szybko się je analizuje, na przykład spektrometrycznie lub za pomocą chromatografii gazowej. Można też zastosować konwencjonalne metody analizy chemicznej gorących gazów redukujących pobierając próbki bezpośrednio przed wprowadzeniem reagentów do komory i ze strefy reakcyjnej zbiornika 204 zawierającego zawiesinę siarczku w metalu lub stopie, stale wrzucaną kołem 216 do gazu znajdującego się w komorze. Zanieczyszczenia w postaci związków siarkowych usuwa się w zbiorniku 204, z gazu drogą reakcji z tym stopem w postaci kropelek, po czym oczyszczone gazy odlotowe opuszczają reaktor przewodem 207.

Gęstość siarczków jest na ogół mniejsza niż gęstość metali, od których pochodzą i dlatego, w razie potrzeby, można je zbierać z powierzchni stopionego metalu. Jak to pokazano na fig. 5, stop stopionego metalu i siarczku metalu odprowadza

się w postaci zawiesziny lub roztworu siarczku metalu w metalu. Stop odpływa z reaktora 204 przewodem 208 pod wpływem działania siły grawitacji bądź też przy użyciu pompy 209, w ilości regulowanej zaworem 210. Przewód 208 łączy się ze strefą regeneracji w komorze 211, gdzie zebrany siarczek metalu elektrolizuje się, co najmniej częściowo, do ciekłego metalu i siarki elementarnej. Zregenerowany metal, wraz z nierozłożonym siarczkiem ołowiu, znajdującym się w postaci roztworu lub zawiesziny zawraca się przewodem 213 za pomocą pompy 214, przez zawór regulacyjny 215 do reaktora 204 w ilości co najmniej wystarczającej nie tylko do reakcji ze wszystkimi, zanalizowanymi uprzednio związkami siarki znajdującymi się w gorących gazach redukujących, ale także do nadania zawieszinie takich własności, aby dawała się pompować. Stop zawierający zregenerowany stopiony metal kieruje się do naczynia reakcyjnego lub oczyszczalnika, a obracające się koło 216 dysperguje stop w fazie gazowej do postaci kropelek powstających z kąpieli, w której takie koło jest częściowo zanurzone. Koło takie może być wykonane zgodnie z zasadą przedstawioną dla kondensatora rozpryskowego w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1 715 960, 1 091 543, 2 380 548 i 2 457 544. Stop 205 w zbiorniku 204 może być częściowo pokryty warstwą stałych cząstek siarczku metalu. W takim przypadku koło 216 powinno być zanurzone poniżej tej warstwy, tak aby metal i siarczek były wrzucane do fazy gazowej.

W strefie regeneracyjnej znajduje się węglowa anoda 217 połączona przewodem 218 ze źródłem napięcia 219. Podobny przewód łączy źródło napięcia ze znajdującym się w stopionym metalu elementem kontaktowym 220 działającym jako katoda. Anoda 217 zanurzona jest w warstwie elektrolitu 222, którym może być chlorek stosowanego metalu lub sól metalu alkalicznego, taka jak chlorek potasowy, siarczek sodowy i tym podobne, z rozpuszczonym w nim siarczkiem metalu. Na skutek elektrolizy regeneruje się stopiony metal zawracany przewodem 213, a gazową /lub ciekłą/ siarkę powstającą przy anodzie usuwa się otworem odlotowym 223, który może również służyć do ładowania świeżego elektrolitu 222 do komory. Oczywiście urządzenia skonstruowane według tego schematu wyłożone byłyby wymurówkami odpowiednimi dla reaktora i dla strefy regeneracji, podobnie jak termoodpornymi materiałami wyłożone byłyby urządzenia pomocnicze, takie jak przewody i tym podobne. W razie potrzeby w stopionym metalu znajdującym się w reaktorze i w komorze regeneracyjnej umieszczone byłyby elementy grzejne. Stwierdzono, że pożądane jest odprowadzanie ciekłego ołowiu z miejsca tak nisko położonego w warstwie elektrolitu 222, aby obecne w nim chlorki nie były przenoszone do strefy regeneracji 211.

Strumień przepływający przewodem 208 do komory 211 może występować, zależnie od warunków, w postaci stopu lub zawiesziny siarczku w stopie, to znaczy może zawierać siarczek metalu w roztworze lub w zawieszinie. We wszystkich

tych przypadkach stop lub zawieszina podawana do komory regeneracyjnej 211 przewodem 208 będzie opadać łącząc się z warstwą metaliczną 221 działającą jako katoda. Siarczki będą zanurzać się i/lub rozpuszczać w warstwie elektrolitu 222. Na przewodzie 213 można zainstalować kurek 225 do pobierania próbek zregenerowanego metalu w celu określenia ilości, jeżeli w ogóle obecny, nierozłożonego siarczku ołowiu.

Ołów, który topnieje w temperaturze 327°C, jest metalem odpowiednim do tego procesu. Siarczek ołowiu topnieje w stosunkowo wysokiej temperaturze 1135°C i miesza się z ołowiem tylko powyżej tej temperatury. Rozpuszczalność siarczku ołowiu w ołowiu w niższych temperaturach zilustrowano wykresem zależności składu roztworu od temperatury, przedstawionym na fig. 6. Powierzchnia zacieniowana odpowiada PbS rozpuszczonemu w stopionym ołowiu i wyznaczona jest temperaturą oraz ilością siarki. Zawartość siarki wynosi od 1/2 do 15% wagowych w temperaturze 300—1200°C. Ołów topnieje w temperaturze 327°C, co oznaczono dolną poziomą linią na wykresie, i siarczek ołowiu obecny jest w postaci stałej w obszarze dwóch faz, reprezentowanym przez czystą część na wykresie. Jak stwierdzono, w temperaturze około 1135°C cały siarczek ołowiu znajduje się w fazie ciekłej. Zawartość siarki w stopionym ołowiu w jakiegokolwiek temperaturze można regulować ilością stopionego ołowiu pozostającego w obiegu, zawracanego ze strefy regeneracji do strefy reakcji lub oczyszczania. Im większy jest stosunek ilości ołowiu do ilości gorących gazów redukujących, tym mniejsze jest stężenie siarki w stopionym metalu. Poniżej temperatury topnienia PbS, gdzie ograniczona jest rozpuszczalność siarczku ołowiu w ołowiu, zawartość siarczku ołowiu w zawieszinie można regulować ilością zawracanego ołowiu.

Z wykresu zależności składu roztworu od temperatury dla dowolnego metalu stopionego i siarki można określić taką temperaturę w strefie reakcji, w której siarczek metalu znajduje się w roztworze w stopie lub też będzie występował w postaci zawiesziny. Im mniejsze jest stężenie siarki w stopie, tym niższa jest temperatura niezbędna do utrzymania całej siarki w postaci ciekłej lub, na przykład, w roztworze. Informacja ta stanowi bardzo użyteczne narzędzie pozwalające dobrać temperaturę procesu w zależności od tego, czy siarczek metalu ma znajdować się w roztworze, czy też ma być w postaci zawiesziny. Najkorzystniej jest zawracać do strefy reakcyjnej stopiony metal w ilości potrzebnej do reakcji ze wszystkimi, oznaczonymi uprzednio związkami siarki znajdującymi się z gorącymi gazami redukującymi, zwiększonej o taką ilość, aby utworzyć zawieszinę siarczku ołowiu dającą się pompować i poddawać innej obróbce. Zawartość związków siarki określa się przy użyciu konwencjonalnych czujników pomiarowych i stosownie do niej dopasowuje się ilość stopionego metalu zawracanego do strefy reakcji. Zawracany reagent metaliczny rozpuści siarczek metalu lub też co najmniej uczyni ze zawie-

sinę można pompować, a tym samym usuwać do strefy regeneracji.

Poniższy przykład ilustruje sposób usuwania siarkowodoru sposobem według wynalazku.

Przykład I. Zanalizowano gorące, redukujące gazy opałowe stwierdzając, że zawierają one 0,3% siarkowodoru, 0,1% siarczku karbonylu, 23% wody, 9% dwutlenku węgla, 26% tlenku węgla, 5% metanu i resztę wodoru.

Gorące gazy redukujące o temperaturze 426°C przetłaczano pod ciśnieniem 20 atm, do oczyszczalnika zasilanego stopionym ołowiem, który dyspergowano w sposób ciągły rozpryskując go w gazie za pomocą kół obracających się w kąpeli stopionego ołowiu znajdującej się w tym zbiorniku. Na każde 27 m³ gazu opałowego wprowadzono do komory oczyszczającej 23 kg ołowiu znajdującego się w obiegu, to znaczy ilość około 3-krotnie większą od wymaganej do reakcji ze wszystkimi związkami siarki z gazu. Po jednym przejściu zawartości siarki w gorącym gazie opuszczającym oczyszczalnik, utrzymywany również w temperaturze 126°C, obniżała się znacznie poniżej 2000 części na milion. Utworzony siarczek ołowiu usuwano z komory reakcyjnej 204 w postaci zawiesiny w ołowiu. W dużym stopniu rozkładał się on do pierwiastków w komorze 211 drogą elektrolizy w roztworze chlorkowym, przy czym ołów zbierano, a siarkę odparowano. Ołów nie zawierający kropel elektrolitu, zaś zawierający około 0,1% rozpuszczonej siarki, zwracano do oczyszczalnika.

Przykład II. Gorące gazy o temperaturze 415°C ochłodzono do temperatury 482°C przez przepuszczenie przez trzy izolowane komory natryskowe połączone w serie, jak pokazano na fig. 2. Gazy te zawierały w % objętościowych 30% CO, 40% H₂, 15% H₂O, 10% CO₂, 5% N₂. Ciśnienie w całym układzie wynosiło 3 atm. Ciekły ołów zwracano przez komory w przeciwnym kierunku do gazu, jak pokazano na fig. 2. Ołów wprowadzany był do komory pierwszej w temperaturze 370°C a opuszczał komorę trzecią w temperaturze 705°C do ochłodzenia i zwracania. Szybkość przepływu ciekłego ołowiu wynosiła 31,6 kg/sekundę podczas gdy szybkość przepływu gorących gazów wynosiła 1,68 kg/sekundę, każda z trzech komór natryskowych miała objętość 11,3 m³ i zawierała na dnie basen ze stopionym ołowiem o pojemności 2,12 m³. Częściowo zanurzone koła łopatkowe obracały się z szybkością 80 obrotów/sekundę tworząc kropelki ołowiu w strumieniu gazu. Gorący ołów spływał w komorach pod wpływem siły ciężkości. Po pewnym okresie czasu został osiągnięty stan ustalony, po którym zarówno ciecz jak i strumień gazu opuszczające komorę 24 pokazaną na fig. 2 miały temperaturę około 705°C, po opuszczeniu komory 23 miały temperaturę 593°C, zaś po opuszczeniu komory 22 zarówno ciecz jak i gaz miały temperaturę 482°C.

Ciekły gorący ołów z basenu 29 zwracano przez chłodnicę 36, w której ołów oziębiał się do temperatury 370°C i pompowano go w sposób ciągły do komory 22 i cykl powtarzano.

Przykład III. Obróbce poddano gaz złożony z 50% H₂, 30% CO i 20% azotu zawierał około

2000 ziarn na 1 m³ ciał stałych złożonych głównie z cząsteczek węgla o wymiarach 5–40 mikronów. Ten zanieczyszczony gaz przepuszczano w temperaturze 370°C i przy ciśnieniu atmosferycznym przez 2 komory natryskowe połączone w serii, z przepływem gazu takim jak pokazano na fig. 2. W każdej komorze natryskowej znajdował się basen z ołowiem z obracającym się kołem łopatkowym tworzącym i wyrzucającym kropelki do strumienia gazu. Pierwsza komora natryskowa do której najpierw wprowadzono strumień gazu była izolowana elektrycznie i niosła ładunek 6000 wolt. Druga komora natryskowa usytuowana za pierwszą była uziemiona. Elektryczna izolacja komory pierwszej obejmowała użycie rur ceramicznych na przewody gazowe oraz izolatory do obudowy komory i silników napędzających koła łopatkowe w komorze.

Zanieczyszczony gorący gaz wprowadzano do pierwszej komory natryskowej z szybkością 140 litrów/sekundę. Każda komora miała objętość 0,56 m³ zapewniając, że czas przebywania gazu w każdej komorze wynosił około 4 sekundy. Gaz opuszczający drugą komorę natryskową zawierał około 100 ziaren na 1 m³. Pył usunięty z gazu wychwytywany był przez cząsteczki cieczy i zbierał się na powierzchni ołowiu w basenie, zwłaszcza w drugiej komorze. Ciała stałe usuwano z układu przez zwykłe zgarnianie z powierzchni w komorach natryskowych.

Ustalony stan warunków termicznych osiągnięty został gdy zrównały się temperatury gazu na wejściu i wyjściu.

Widoczne są korzyści wynikające ze stosowania stopionego ciężkiego metalu jako środka usuwającego związki siarki z zanieczyszczonych gorących gazów redukujących. Można ten sposób modyfikować rozmaicie w odniesieniu do warunków, jak i do urządzeń. Na przykład, jako rozpuszczalnik ołowiu można stosować cynę w celu zmniejszenia prężności par ołowiu nad stopionym ołowiem. Wprawdzie można stosować inne ciężkie metale w sposób opisany wyżej, jednak ołów charakteryzuje się szczególnymi zaletami, związanymi z jego niższą temperaturą topnienia 327°C. Na przykład, miedź również łatwo reaguje z siarką i z gorącymi gazami, ale topnieje dopiero w temperaturze 1083°C.

Przykład IV. Jako ciekły metal zastosowano stop o składzie w % wagowych 20% cynku i 80% kadmu o temperaturze topnienia 270°C. Stop ten umieszczono w pojedynczej komorze wymiennika ciepła przedstawionego na fig. 1 do chłodzenia od temperatury 538°C do temperatury 370°C gazowego strumienia organicznego złożonego z alkoholi o łańcuchach rozgałęzionych. Stop ten zastosowano z tego względu, że w odróżnieniu od materiałów konstrukcyjnych nie katalizuje on krawingu powyższych związków organicznych. Opary organiczne wprowadzane do komory rozpryskowej w temperaturze 538°C chłodzono do temperatury 370°C natomiast ciekły stop ulegał ogrzaniu do temperatury 365°C. Stop ten przeprowadzano przez zewnętrzną chłodnicę, gdzie ulegał schłodzeniu do temperatury 315°C i zwracano z powrotem w tej temperaturze do komory rozpryskowej. Objętość

komory rozpryskowej była dziesięciokrotnie większa do objętości ochłodzonych gazów przepływających na sekundę.

Przykład V. Schładzano gorący gaz od temperatury 815°C do temperatury 482°C przez przepuszczenie go przez dwie zaizolowane komory rozpryskowe połączone w serię jak pokazano na fig. 2. Gorący gaz składał się objętościowo z 50% HCl, 50% N₂. Ciśnienie w układzie było bliskie ciśnieniu atmosferycznemu. Jako ciecz chłodzącą stosowano sól roztopioną o składzie wagowym 10% NaCl, 50% KCl i 40% LiCl o temperaturze topnienia około 400°C, która krążyła przez komory w przeciwnym kierunku do przepływającego gazu, jak pokazano na fig. 2. Roztopioną sól wprowadzano do komory pierwszej w temperaturze 428°C a odbierano do ochłodzenia i zawracania z komory drugiej w temperaturze 744°C. Przepływ stopionej soli wynosił 0,34 kg/sekundę, zaś szybkość przepływającego gazu wynosiła 0,45 kg/sekundę. Objętość każdej z dwóch komór rozpryskowych wynosiła 11,3 m³, zaś pojemność basenu z roztopioną solą na dnie komory wynosiła 2,1 m³. Częściowo zanurzone koło zębate obracające się z szybkością 80 obrotów/sekundę wyrzucało krople roztopionej soli do strumienia gazu. Gorąca roztopiona sól pod wpływem działających sił rozpylona w komorze spływała w dół pod wpływem ciężkości. Po pewnym okresie czasu został osiągnięty stan ustalony.

Gorącą roztopioną sól z basenu 23 zawracano przez chłodnicę 36, w której ulegała ochłodzeniu do 428°C i w sposób ciągły pompowano z powrotem do komory 22, po czym powtarzano cykl.

Zastrzeżenia patentowe

1. Wysokotemperaturowy sposób wymiany ciepła przez kontaktowanie strumienia gazu poddawane go wymianie ciepła z kroplami cieczy, **znamienny tym**, że strumień gazu przepuszcza się przez co najmniej jedną ograniczoną ścianami komorę przepływu, w której na dole znajduje się basen z cieczą stanowiącą stopiony metal lub stopioną sól nieorganiczną i która zaopatrzona jest w elementy do wytwarzania kropli cieczy znajdującej się w tym basenie, przy czym strumień gazu w komorze kontaktuje się z kroplami wytwarzanymi jedynie z cieczy zawartej w basenie, rozpylanymi w całej jej ograniczonej przestrzeni, które po kontakcie ze strumieniem gazu opadają z powrotem do basenu skąd odbiera się ciecz dla doprowadzenia jej do żądanej temperatury i stanu i zawraca do wytwarzania kropli, zaś z przestrzeni nad basenem odbiera się strumień gazu poddawane go wymianie ciepła.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciecz stosuje się stopiony metal lub stopioną sól nieorganiczną, niereagującą chemicznie ze strumieniem gazu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciecz stosuje się stopiony metal lub stopioną sól, reagującą chemicznie z co najmniej jednym niepożądanym składnikiem strumienia gazu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciecz stosuje się ciecz przewodzącą elektryczność, którą utrzymuje się przy stosunkowo wysokim potencjale elektrycznym powodując usuwanie naładowanych elektrycznie kropli lub cząstek stałych znajdujących się w strumieniu gazu podawanego wymianie ciepła.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, albo 4, **znamienny tym**, że wymianę ciepła między dwoma strumieniami gazu przeprowadza się w co najmniej dwóch komorach przepływu, przy czym strumień gazu o wyższej temperaturze przepuszcza się przez pierwszą komorę przepływu, gdzie ulega schłodzeniu ogrzewając krople cieczy z pierwszego basenu, ciecz po doprowadzeniu do pożądanej temperatury przeprowadza się do drugiego basenu w drugiej komorze, w której z cieczy tej wytwarza się krople, strumień gazu o temperaturze niższej od temperatury tych kropli przepuszcza się przez drugą komorę przepływu gdzie następuje ogrzanie strumienia gazu i schłodzenie kropli, po czym schłodzona ciecz z drugiego basenu zawraca się do pierwszego basenu.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że wiele pierwszych i drugich komór łączy się tak, aby umożliwić przepływ przez pierwsze komory jednego strumienia gazowego w temperaturze wyższej od temperatury kropli w pierwszej komorze i przepływ przez drugie komory innego strumienia gazu o temperaturze niższej od temperatury kropli w drugiej komorze.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że strumień gazu przepływa współprądowo w stosunku do kierunku przepływu cieczy w basenie.

8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że strumień gazu przepływa w przeciwnym kierunku do kierunku przepływu cieczy w basenie.

9. Wysokotemperaturowy sposób wymiany masy, zwłaszcza usuwania niepożądanych składników ze strumienia gazu po odebraniu go z komory spalania, przez kontaktowanie strumienia poddawane go obróbce gazu z kroplami cieczy, **znamienny tym**, że strumień gazu przepuszcza się przez ograniczoną ścianami komorę przepływu, w której na dole znajduje się basen z cieczą stanowiącą stopiony metal lub stopioną sól nieorganiczną i która zaopatrzona jest w elementy do wytwarzania kropli z cieczy znajdującej się w tym basenie, przy czym strumień gazu w komorze kontaktuje się z kroplami wytwarzanymi jedynie z cieczy zawartej w basenie, rozpylanymi w całej jej ograniczonej przestrzeni, które po skontaktowaniu ze strumieniem gazu opadają z powrotem do basenu skąd odbiera się ciecz dla doprowadzenia jej do pożądanego stanu i zawraca do wytwarzania kropli, zaś z przestrzeni nad basenem odbiera się strumień gazu poddane go obróbce.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że stosuje się stopiony metal lub stopioną sól reagującą chemicznie z co najmniej jednym niepożądanym składnikiem strumienia gazowego.

11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że stosuje się kapiel z cieczy przewodzącej elektryczność, którą utrzymuje się przy stosunkowo wy-

ssokim potencjale elektrycznym, wskutek czego naładowane elektrycznie krople powodują usuwanie cząstek stałych i ciekłych znajdujących się w strumieniu gazowym.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że stosuje się wiele kąpeli z cieczy przewodzących umieszczonych w komorach i utrzymywanych przy stosunkowo wysokim potencjale elektrycznym, wskutek czego naładowane elektrycznie krople usuwają cząstki znajdujące się w strumieniu gazowym.

13. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że strumień gazu przepływa współprądowo w stosunku do kierunku ruchu cieczy w basenach.

14. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że strumień gazu przepływa w przeciwnym kierunku do cieczy przepływającej między sąsiadującymi basenami.

15. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że w komorze przepływu wytwarza się wiele kropel cieczy tak dobranej, aby reagowała z niepożądanymi składnikami gazowymi dając stały produkt, przez komorę przepuszcza się gaz zawierający niepożądane składniki gdzie reaguje z kroplami, oddziela się produkt reakcji od ciekłych kropel i ciecz zawraca do wytwarzania kropel.

16. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że do usuwania z gorących gazów redukujących związku siarki tworzącego siarczek ciężkiego metalu, gorące gazy redukujące zawierające oznaczoną wcześniej ilość związku siarki doprowadza się ze strefy ich wytwarzania do komory przepływu zawierającej stop składający się zasadniczo tylko z reagenta w postaci stopionego metalu ciężkiego i rozpuszczonego siarczku metalu, kontaktuje się, w komorze przepływu, gorące gazy redukujące z ciężkim metalem charakteryzującym się łatwiejszym tworzeniem siarczku niż tlenku, z komory usuwa się gorące gazy o znacznie zmniejszonej

zawartości związku siarki, stopiony metal zawierający utworzony siarczek metalu podaje się do strefy regeneracji, regeneruje się świeżo powstały siarczek metalu z utworzeniem stopionego reagenta metalicznego i siarki elementarnej, zawraca się zregenerowany reagent metaliczny do basenu w ilości wystarczającej do reakcji z zasadniczo wszystkimi związkami siarki znajdującymi się w gazie i do utworzenia co najmniej dającej się pompować zawiesiny stałego siarczku metalu i stopionego reagenta metalicznego, zaś siarkę elementarną usuwa się w strefie regeneracji w postaci gazowej.

17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że jako stopiony metal stosuje się ołów a jako siarczek metalu otrzymuje się siarczek ołowiu.

18. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że stosuje się nadmiar zawracanego stopionego reagenta metalicznego, wynoszący co najmniej 30% objętościowych w stosunku do ilości reagenta metalicznego wymaganej do reakcji z zasadniczo wszystkimi związkami siarki znajdującymi się w gorących gazach redukujących.

19. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że zawraca się nadmiar stopionego ołowiu, który wynosi 200—1000% objętościowych w stosunku do ilości reagenta metalicznego potrzebnego do reakcji z zasadniczo wszystkimi związkami siarki znajdującymi się w gorących gazach redukujących.

20. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że utworzony siarczek ołowiu utrzymuje się w fazie ciekłej w basenie, przy czym zawartość siarki w stopie wynosi około 0,5—50% wagowych, a temperatura reakcji wynosi około 900—1200°C.

21. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że siarczek ołowiu utrzymuje się jako fazę stałą w basenie, przy czym zawartość siarki w tej strefie wynosi około 10—50% wagowych, a temperatura reakcji wynosi od temperatury topnienia ołowiu do około 900°C.

