



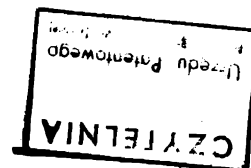
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 75 06 30 (P. 181706)

Pierwszeństwo: 74 06 28 dla zastrz. 1—4
73 04 25 —"— 5
Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 77 03 14

Opis patentowy opublikowano: 1986 02 10



Int. Cl⁸ B01D 53/34

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Buckau-Walther Aktiengesellschaft, Grevenbroich
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób usuwania z gazów odlotowych kwaśnych składników, zwłaszcza dwutlenku siarki

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania z gazów odlotowych kwaśnych składników, zwłaszcza dwutlenku siarki, zgodnie z którym gazy odlotowe miesza się w suszarce rozpryskowej, z roztworem soli pobieranym z tego samego procesu, odparowuje wytworzoną mieszaninę i z suchych gazów odlotowych oddziela prawie całkowicie pył i kryształy soli w postaci suchej mieszaniny, po czym gazy te wraz z kwaśnymi składnikami i resztą kryształów soli kontaktuje się z prowadzoną w obiegu cieczą absorpcyjną, w której odparowaną wodę zastępuje się przez dodawanie świeżej wody i z której pobiera się roztwór soli i zawraca go do suszarki.

Sposób ten umożliwia gospodarczo uzasadnione oczyszczanie gazów odlotowych za pomocą prostych środków, a tym samym pozwala na znaczne zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska dwutlenkiem siarki, powstającym przy spalaniu węgla i/albo olejów w procesach energetycznych i przemysłowych. Znane sposoby służące do tego celu można w zasadzie podzielić na 3 grupy. Pierwsza z nich obejmuje takie sposoby, w których dwutlenek siarki absorbuje się w wodnych roztworach albo w wodnej zawieszynie i następnie ponownie uwalnia w stopniu regeneracji prowadzonym w obiegu. Z uwagi na trudności w transportowaniu dwutlenku siarki, urządzenia do prowadzenia takich procesów powinny znajdować się w bezpośredniej bliskości zakładu przemysłowego do dal-

szego przerabiania SO_2 , np. zakładu wytwarzającego kwas siarkowy.

Druga grupa obejmuje sposoby polegające z reguły na absorbowaniu SO_2 w zawieszynie, z której następnie oddziela się część zawierającą substancje stałe i kieruje ją do dalszej przeróbki w odpowiednim zakładzie, ewentualnie znacznie oddalonym.

W sposobach należących do trzeciej grupy również stosuje się absorpcję w fazie wodnej i wytwarza trudno rozpuszczalne sole zawierające siarkę (siarczyny, siarczany), po czym sole te oddziela się od cieczy i kieruje na składowisko. Wadą tych sposobów jest to, że trzeba dysponować osadnikami o dużej pojemności, a poza tym unikając zanieczyszczenia atmosfery zanieczyszcza się środowisko na ziemi.

Ostatnio zaproponowano również sposób polegający na tym, że przez wprowadzenie za pomocą dysz do gorącego jeszcze strumienia gazów odlotowych odpowiednich substancji np. amoniaku, wywołuje się w fazie gazowej reakcję tych substancji z dwutlenkiem siarki zawartym w gazach odlotowych, po czym w urządzeniu filtracyjnym oddziela się wytworzoną sól razem z mechanicznymi zanieczyszczeniami gazów odlotowych. W procesie tym można wytwarzać tylko takie sole zawierające siarkę, których substancje wyjściowe mogą ze sobą reagować w fazie gazowej. Część soli nie oddzielona w urządzeniu filtracyjnym

ulatuje wraz z gazami do atmosfery i w odróżnieniu od gazowego dwutlenku siarki opada w pobliżu komina, zanieczyszczając środowisko. Z powodu znacznych odległości pomiędzy cząsteczkami w fazie gazowej, reakcja w tej fazie nie prowadzi do powstawania kryształów, lecz wytwarza się bardzo silnie rozdrobniony produkt bezpostaciowy, dający się oddzielać w urządzeniach filtracyjnych z wielkimi trudnościami i powodujący, zwłaszcza w elektrofiltrach, zaklejenia, które trzeba usuwać przy użyciu wody.

Z opublikowanego opisu patentowego Rep. Fed. Niemiec nr 2 238 801 znany jest sposób oczyszczania gazów odlotowych polegający na tym, że za pomocą roztworu absorpcyjnego absorbuje się zawarte w gazach odlotowych szkodliwe substancje i do otrzymanego roztworu dodaje różne substancje chemiczne, w celu przeprowadzenia zawartych w tym roztworze substancji szkodliwych w substancje nieszkodliwe i mające praktyczne zastosowanie. Część roztworu zawierającego te nieszkodliwe substancje poddaje się bezpośredniemu zetknięciu z gazami odlotowymi przed reakcją tych gazów z roztworem absorpcyjnym, a to w celu ochłodzenia gazów. Jako ciecz absorpcyjną stosuje się wodny roztwór NaOH, Na_2SO_3 lub NaHSO_3 , a jako substancję dodawaną po procesie absorpcji stosuje się wodny roztwór wodorotlenku wapniowego lub tlenek wapniowy w postaci stałej.

Sposób ten może wprawdzie dawać wyniki nieco lepsze niż niektóre z wyżej opisanych rozwiązań, ale ma jednak szereg wad. Mianowicie, reakcje prowadzone w ramach tego procesu wymagają dochowania ściśle określonych stosunków ilościowych substancji reagujących, temperatury oraz wartości pH, co czyni cały proces skomplikowanym.

Sposób według wynalazku nie ma opisanych wad procesów znanych i umożliwia skuteczne usuwanie z gazów odlotowych kwaśnych składników, zwłaszcza dwutlenku siarki. Zgodnie z wynalazkiem, gazy odlotowe miesza się w suszarce rozpryskowej z roztworem soli pobieranym z tego samego procesu, wytworzoną mieszaninę gazów odlotowych z roztworem soli odparowuje się i z suchych gazów odlotowych oddziela prawie całkowicie pył i kryształy soli w postaci suchej mieszaniny, po czym, w celu zaabsorbowania kwaśnych składników oraz wymycia i ponownego rozpuszczenia kryształów soli powstałych w gazach odlotowych, gazy te wraz z waśnymi składnikami i nie oddzielonymi kryształami soli kontaktuje się z prowadzoną w obiegu cieczą absorpcyjną, w której odparowaną wodę zastępuje się przez dodawanie odpowiedniej ilości świeżej wody i z której pobiera się roztwór soli i zwraca go do suszarki rozpryskowej, jak podano wyżej.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że jako ciecz absorpcyjną stosuje się wodny roztwór amoniaku, a do rozpryskowej suszarki zwraca się roztwór soli poddany uprzednio obróbce utleniającej i mający stężenie doprowadzone do 50—80% stężenia stanu nasycenia. Zgodnie z wynalazkiem korzystnie jest poza tym przed zmieszaniem gazów odlotowych z roztworem soli wprowadzać do nich amoniak. Powoduje to obniżenie

temperatury rosy kwasu siarkowego tak dalece, że leży ona znacznie poniżej temperatury gazów, dzięki czemu unika się skraplania kwasu siarkowego w całym urządzeniu, w którym prowadzony jest proces. Trójtlenek siarki reaguje bowiem z amoniakiem już w fazie gazowej i ulega zobojętnieniu.

Proces według wynalazku różni się od procesu znanego z powołanego wyżej opisu patentowego DE-OS 2 238 081 przede wszystkim tym, że jako ciecz absorpcyjną stosuje się wodny roztwór amoniaku i roztwór soli pobierany z obiegu cieczy absorpcyjnej i zwracany do suszarki wtryskowej zateża się i poddaje obróbce utleniającej

Stosowanie zgodnie z wynalazkiem wodnego roztworu amoniaku jako cieczy absorbującej kwaśne składniki gazów odlotowych umożliwia nie tylko sprawne pochłanianie tych składników, ale również uzyskiwanie jako produktu ubocznego czystego, suchego siarczanu amonowego, ponieważ zarówno $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ jak i uzyskiwany dodatkowo podczas absorpcji $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ rozkładają się ilościowo w temperaturze panującej w suszarce wtryskowej, równej temperaturze gazów odlotowych, podczas gdy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w tej temperaturze nie ulega rozkładowi. Dzięki tej różnicy temperatur rozkładu wspomnianych wyżej związków amonowych można zgodnie z wynalazkiem regulować wartość pH układu płuczącego w szerokich granicach. Przez rozkład węglanu amonowego w suszarce wtryskowej odzyskuje się amoniak i wykorzystuje go do wiązania kwaśnych składników gazów odlotowych. Duża rozpuszczalność soli amonowych i wysoka zdolność absorpcyjna układu absorbującego według wynalazku umożliwiają prowadzenie absorpcji przy dużej zawartości soli, toteż do suszarki wtryskowej można wprowadzać już stężony roztwór soli. Ilość wody odparowywanej w suszarce wtryskowej jest mała, toteż spadek temperatury powodowany odparowywaniem wody jest stosunkowo nieznaczny.

Z gospodarczego punktu widzenia najistotniejszą korzyścią uzyskiwaną zgodnie z wynalazkiem jest to, że całkowita ilość ciepła potrzebnego w procesie dla odparowywania roztworu soli jest pobierana przy możliwie najniższej temperaturze, to jest w temperaturze gazów odlotowych z urządzenia kotłowego, poddawanych oczyszczaniu. Przy wysokiej zazwyczaj sprawności dużych urządzeń kotłowych, z uwagi na bliskość temperatury skraplania się siarki, nie można jednak obniżyć dalej temperatury gazów odlotowych w tym miejscu, toteż należy podwyższyć temperaturę tych gazów u wylotu z urządzenia kotłowego o wartość taką, o jaką temperatura została obniżona w suszarce wtryskowej. Zgodnie z wynalazkiem, do suszarki tej wprowadza się roztwór o wysokim stężeniu, toteż ilość ciepła potrzebna do odparowania wody jest stosunkowo niewielka i z reguły wystarcza ciepło zawarte w gazach odlotowych poddawanych przeróbce. Dzięki temu unika się tu kosztownych urządzeń, takich jak podgrzewacze powietrza w urządzeniu kotłowym, konieczne w znanych procesach oczyszczania gazów odlotowych. Gdyby w procesie prowadzonym zgodnie z wynalazkiem ciepło zawarte w gazach odlotowych

było jednak niewystarczające, to można doprowadzać do suszarki również i ciepło z innego źródła.

Wynalezek opisano poniżej w odniesieniu do rysunku, który przedstawia schemat urządzenia do prowadzenia procesu zgodnie z wynalazkiem.

Przeznaczone do oczyszczania, zawierające siarkę, gazy odlotowe z niewidocznego na rysunku urządzenia kotłowego lub podobnego wprowadza się przewodem 1 do suszarki wtryskowej 2, do której przewodem 3 przez jedną lub przez większą liczbę dysz 4 wtryskuje się stężony roztwór soli powstający w toku prowadzonego procesu. Temperatura gazów wprowadzanych do suszarki jest tak wysoka, że ciecz znajdująca się w suszarce ulega w całości odparowaniu, a nieznacznie ochłodzone gazy wprowadza się przewodem 5 do urządzenia filtracyjnego 7, przedstawionego na rysunku jako elektrolitr. Pył i cząstki soli gromadzące się na dnie suszarki 2 usuwa się za pomocą urządzenia odprowadzającego 6. W urządzeniu filtracyjnym 7 oddziela się z gazów odlotowych główną ilość pyłu oraz kryształów soli powstałych w suszarce 2 i odprowadza się przez leje 8 i 9 i przewody 10 i 11. Gazy odlotowe pozbawione w znacznej mierze pyłu i soli wprowadza się przewodem 12 do wieży absorpcyjnej 13. Gazy odprowadzane z urządzenia filtracyjnego 7 można ewentualnie chłodzić w wymienniku ciepła przed wprowadzeniem ich do wieży absorpcyjnej. W takim przypadku przewód 12 ma odgałęzienie 14, przez które wprowadza się gazy do wymiennika ciepła 15 i z niego zawraca przewodem 16 do przewodu 12. W przykładzie urządzenia uwidocznionym na rysunku wymiennik ciepła 15 jest wbudowany w przewód 17, którym oczyszczone gazy odprowadza się z wieży absorpcyjnej 13. W wymienniku ciepła oczyszczone gazy odprowadzane do niewidocznego na rysunku komina są ogrzewane ciepłem zawartym w gazach prowadzonych z urządzenia filtracyjnego 7, dzięki czemu zmniejsza się ich stopień nasycenia, a gazy wprowadzane do wieży absorpcyjnej zostają ochłodzone.

W wieży absorpcyjnej 13 tlenki siarki i inne kwaśne składniki są prawie całkowicie absorbowane i drogą chemicznych reakcji przeprowadzane w siarczyny lub siarczany, a równocześnie cząstki soli nie oddzielone w urządzeniu filtracyjnym 7 ulegają ponownie rozpuszczeniu. Oczyszczone gazy odprowadza się przewodem 17 za pomocą dmuchawy 18 do komina nie uwidocznionego na rysunku.

W strefie absorpcji, znajdującej się w dolnej części wieży absorpcyjnej 13, rozpyla się prowadzoną w obiegu ciecz absorpcyjną lub za pomocą wbudowanych elementów powoduje intensywne kontaktowanie się gazów odlotowych z tą cieczą. W najniższej położonej części wieży absorpcyjnej 13 gromadzi się faza błotna 20, składająca się ze stężonego roztworu soli. Poniżej powierzchni 21 tej fazy znajduje się wlot przewodu odprowadzającego 22, wyposażonego w pompę obiegową 23, za pomocą której zasysa się stężony roztwór soli i przewodem 24 oraz przewodami rozdzielczymi 25 wprowadza go do jednego lub większej liczby urządzeń rozpylających 26 w dolnej części wieży 13. Ciecz absorpcyjną wprowadza się do obiegu

przewodem 27, połączonym z przewodem 24. W celu wyrównania ubytku wody przez odparowywanie, do obiegu wprowadza się świeżą wodę przewodem 28, korzystnie przez wymiennik jonowy 29, a następnie przewodem 30, zakończonym podajnikiem w górnej części wieży. Doprowadzana świeża woda służy równocześnie do wymywania z górnej części wieży tych cząstek cieczy absorpcyjnej, które zostały uniesione z gazami ku górze, jak również do usuwania par amoniaku z odprowadzanych gazów. Amoniak ten reaguje z dwutlenkiem węgla zawartym w gazach, dając węglan amonowy. Proces ten wymaga dobrego stykania się cieczy z gazami, toteż w celu uzyskania właściwej powierzchni styku korzystnie stosuje się w wieży 13 wypełnienie 19. W wymienniku jonowym 29 zmiekcza się świeżą wodę, aby uniknąć wytwarzania się nierozpuszczalnych soli w procesie absorpcji.

Sole powstające w wieży absorpcyjnej 13 w toku procesu wymywania gromadzą się w obiegu ograniczonym urządzeniami 20—26. W celu utrzymania żadanego stężenia cieczy w tym obiegu, część tej cieczy odprowadza się i wprowadza do suszarki wtryskowej 2. Do tego celu służy przewód 32 dla stężonego roztworu, połączony z przewodem 24 za pompą 23. W celu umożliwienia usuwania ze stężonego roztworu soli ewentualnych zanieczyszczeń, stosuje się filtr 33. Proces utleniania siarczyny do siarczanu zachodzi zasadniczo już w wieży absorpcyjnej 13, ale w celu całkowitego usunięcia siarczynów ze stężonego roztworu stosuje się dodatkowe utlenianie. W tym celu roztwór prowadzi się przewodem 34 do urządzenia napowietrzającego 35, w którym roztwór, zawierający mieszaninę siarczyny i siarczanu z małym nadmiarem węglanu, kontaktuje się silnie z powietrzem, powodując utlenianie. Do urządzenia 35 powietrze doprowadza się przewodem 36 i przez smoczek parowy 37. Mieszaninę gazów, która nie jest wymagana podczas utleniania, odprowadza się przewodem 38, połączonym z przewodem 12, prowadzącym do wieży 13. Powietrze doprowadzane do urządzenia 35 może w celu przyspieszenia procesu utleniania zawierać domieszkę ozonu lub innego środka utleniającego, np. nadtlenu wodoru, doprowadzanego przewodem 39. Ilość pary wodnej i powietrza, które doprowadza się do roztworu soli w urządzeniu napowietrzającym 35, reguluje się tak, aby rozpylany roztwór soli nie ulegał dalszemu stężeniu. Roztwór soli gromadzi się w dolnej części urządzenia 35, tworząc fazę błotną 40. Roztwór ten prowadzi się przewodem 41, przez pompę 42 i przewód 3 do suszarki wtryskowej 2.

Cały proces należy regulować tak, aby można było reagować na wszelkie zmiany temperatury, ilości i stężenia w strumieniu gazów kierowanym do procesu. Regulację tę prowadzi się np. w ten sposób, że najpierw mierzy się poziom fazy błotnej 20 w wieży 13 i w zależności od tego reguluje ilość świeżej wody doprowadzanej do obiegu. Do tego celu służy przewód regulacyjny 44, prowadzący od powierzchni 21 fazy błotnej 20 do zaworu 45, wbudowanego w przewód 28 doprowadzający świeżą wodę.

Można też mierzyć ciężar właściwy lub prze-

wodnictwo elektryczne stężonego roztworu soli pobieranego z obiegu cieczy absorpcyjnej i na tej podstawie regulować ilość roztworu soli doprowadzanego do suszarki 2. Do tego celu służy odgałęziony przewód 32, wyposażony w urządzenie pomiarowe 46, za pomocą którego mierzy się ciężar właściwy stężonego roztworu soli i w zależności od wyniku pomiaru, za pomocą zaworu 47 w przewodzie 32 oraz odgałęzionego przewodu 48 reguluje się ilość roztworu soli doprowadzanego do suszarki 2. Zamiast urządzenia 46 do mierzenia ciężaru właściwego można stosować urządzenie do mierzenia przewodnictwa elektrycznego.

Można także mierzyć wartość pH stężonego roztworu soli pobieranego z obiegu cieczy absorpcyjnej i na podstawie tego pomiaru regulować zawartość składników alkalicznych w cieczy absorpcyjnej. W tym celu umieszcza się w przewodzie 32 urządzenie 49 do mierzenia wartości pH i łączy je przewodem 50 z zaworem 51 na przewodzie 27.

Ilość roztworu soli odpływającego przewodem 41 z urządzenia 35 można też dostosowywać do ilości doprowadzanego roztworu soli na podstawie poziomu fazy błotnej w urządzeniu do napowietrzania 35. Za pomocą przyrządu pomiarowego 52 mierzy się poziom fazy błotnej 49 w najniższej położonej części urządzenia 35 i za pomocą przewodu 53 i zaworu 54 reguluje przepływ tak, aby był on dostosowany do ilości cieczy dopływającej przewodem 34.

Wynalazek zilustrowano w następującym przekładzie.

Przykład. Z elektrowni opalanej węglem doprowadza się w ciągu 1 godziny 500.000m³ gazów spalinowych o temperaturze 140°C, zawierających w 1 m³ 2 000 mg SO₂. Gazy te miesza się z amoniakiem dodawanym w ilości 480 kg/godzinę i wprowadza do suszarki rozpyłowej, a następnie do wieży absorpcyjnej z urządzeniem do napowietrzania. Z wieży absorpcyjnej doprowadza się do komina gazy odlotowe zawierające w 1 m³ 200 mg SO₂, a równocześnie wodny roztwór, wytwarzany w tej wieży w ilości 5.600 kg/godzinę, kieruje się do suszarki rozpyłowej. Roztwór ten zawiera około 33% wagowych soli, głównie siarczanu amonowego, co stanowi około 80% stężenia w stanie nasycenia. Przez odparowywanie tego roztworu w suszarce rozpyłowej, pod wpływem ciepła zawartego w gazach spalinowych, otrzymuje się w ciągu 1 godziny 1 850 kg krystalicznej soli, stanowiącej głównie (NH₄)₂SO₄.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania z gazów odlotowych kwaśnych składników, zwłaszcza dwutlenku siarki, zgodnie z którym gazy odlotowe miesza się w su-

szarce rozpryskowej z roztworem soli pobieranym z tego samego procesu, wytworzoną mieszaninę gazów odlotowych z roztworem soli odparowuje się i z suchych gazów odlotowych oddziela się prawie całkowicie pył i kryształy soli w postaci suchej mieszaniny, po czym, w celu zaabsorbowania kwaśnych składników oraz wymycia i ponownego rozpuszczenia kryształów soli pozostałych w gazach odlotowych, gazy te wraz z kwaśnymi składnikami i nie oddzielonymi kryształami soli kontaktuje się z prowadzoną w obiegu cieczą absorpcyjną, w której odparowaną wodę zastępuje się przez dodawanie odpowiedniej ilości świeżej wody i z której pobiera się roztwór soli i zwraca go do suszarki rozpryskowej, **znamienny tym**, że jako ciecz absorpcyjną stosuje się wodny roztwór amoniaku, a do rozpryskowej suszarki zwraca się po obróbce utleniającej roztwór soli o stężeniu wynoszącym 50—98% stężenia stanu nasycenia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pył i kryształy soli w wysuszonych gazach odlotowych oddziela się w rozdzielaczu elektrostatycznym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wartość pH prowadzonej w obiegu cieczy absorpcyjnej, mierzona w strumieniu zwracanym do rozpryskowej suszarki, doprowadza się do 4—7,8.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy utleniającej obróbce roztworu soli stosuje się ozon.

5. Sposób usuwania z gazów odlotowych kwaśnych składników, zwłaszcza dwutlenku siarki, zgodnie z którym gazy odlotowe miesza się w suszarce rozpryskowej z roztworem soli pobieranym z tego samego procesu, wytworzoną mieszaninę gazów odlotowych z roztworem soli odparowuje się i z suchych gazów odlotowych oddziela prawie całkowicie pył i kryształy soli w postaci suchej mieszaniny, po czym, w celu zaabsorbowania kwaśnych składników oraz wymycia i ponownego rozpuszczenia kryształów soli pozostałych w gazach odlotowych, gazy te wraz z kwaśnymi składnikami i nie oddzielonymi kryształami soli kontaktuje się z prowadzoną w obiegu cieczą absorpcyjną, w której odparowaną wodę zastępuje się przez dodawanie odpowiedniej ilości świeżej wody i z której pobiera się roztwór soli i zwraca go do suszarki rozpryskowej, **znamienny tym**, że przed zmieszaniem z roztworem soli do gazów odlotowych doprowadza się amoniak i jako ciecz absorpcyjną stosuje się wodny roztwór amoniaku, a do rozpryskowej suszarki zwraca się po obróbce utleniającej roztwór soli o stężeniu wynoszącym 50—98% stężenia stanu nasycenia.

