



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.03.79 (P. 214 594)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.80

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1984

Int. Cl.³

B01D 53/14
C01B 17/60

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. 41 00000000000000000000

Twórcy wynalazku: Michał Głomba, Mieczysław A. Gostomczyk, Adam Sikora

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób oczyszczania gazów odlotowych z dwutlenku siarki

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazów odlotowych z dwutlenku siarki, mający zastosowanie zwłaszcza przy oczyszczaniu gazów powstających w procesach spalania paliw oraz spiekania rud żelaza.

Większość pełnoprzemysłowych instalacji do odsiarczania spalin bazuje na najtańszym sorbencie jakim jest węglan lub wodorotlenek wapnia w postaci roztworu lub zawiesiny wodnej.

Znane są sposoby oczyszczania gazów z dwutlenku siarki w układzie trójfazowym, polegające na tym, że gazy odlotowe zawierające dwutlenek siarki kontaktuje się z roztworem zawierającym węglan wapnia lub wodorotlenek wapnia w postaci stałej, który wiążąc dwutlenek siarki tworzy siarczyny i siarczany.

W rozwiązaniu według opisu patentowego RFN nr 2532373 oczyszczanie gazów prowadzi się przez kontaktowanie ich z roztworem zawiesinowym węglanu wapnia, którego wartość pH nie przekracza 12. W wyniku kontaktowania się z gazami wartość pH roztworu nie może spadać poniżej 4,5. W wyniku utleniania roztworu wartość pH wynosi od 4,5 do 6,5. Po procesie płukania osadu gipsu kwasem siarkowym wartość pH roztworu spada poniżej 4,5.

Opis patentowy RFN nr 2415693 przedstawia sposób oczyszczania gazów z dwutlenku siarki polegający na kontaktowaniu ich z roztworem zawiesinowym wodorotlenku wapnia i chloru, którego pH ma

2

wartość 8 i więcej. Po kontakcie z gazami pH roztworu wynosi 6—7.

Bezpośrednie stosowanie zawiesiny węglanu lub wodorotlenku wapnia w procesie absorpcji dwutlenku siarki pociąga za sobą występowanie wielu trudności, takich jak bardzo poważne kłopoty eksploatacyjne wynikające ze zraszenia wewnętrznych powierzchni absorberów, rurociągów, zbiorników i urządzeń towarzyszących kryształami siarczyny i siarczany wapnia.

Ponadto zachodzi konieczność transportowania i przygotowania znacznie większych ilości sorbentów wapniowych, wynikająca z potrzeby stosowania nadmiaru tych sorbentów w stosunku do ilości wydzielanej ze stechiometrycznej reakcji absorpcji dwutlenku siarki (nadmiar od 1,1 do około 2,0), konieczność neutralizowania nieprzereagowanych związków kwasem siarkowym oraz konieczność budowania wielkich absorberów o specjalnej konstrukcji zmniejszającej groźbę zarastania.

W znanych sposobach sprawność absorpcji SO_2 w układzie trójfazowym jest znacznie niższa niż w układzie alkalicznym dwufazowym.

Znane są z literatury patentowej sposoby oczyszczania gazów z dwutlenku siarki, podwójnie alkaliczne, polegające na tym, że gazy odlotowe zawierające dwutlenek siarki kontaktuje się z wodnym roztworem węglanu lub wodorotlenku metalu alkalicznego lub z roztworem szczawianu amonowego, albo z roztworem zawierającym sól alkaliczną kwa-

su organicznego, a następnie tworzące się siarczany kontaktuje się ze związkiem wapnia w celu otrzymania gipsu.

Rozwiązanie według opisu patentowego RFN nr 2619145 polega na oczyszczaniu gazów z dwutlenku siarki przez kontaktowanie ich z mieszaniną węglanu wapnia z siarczanem wapnia o różnych stężeniach, którego wartość pH w procesie absorpcji wynosi od 8,0 do 4,5.

W opisie patentowym RFN, nr 2536068 podano sposób oczyszczania gazów z dwutlenku siarki, które kontaktuje się z roztworem wodnym siarczynu i wodorosiarczynu amonu, którego wartość pH w pierwszym stopniu absorpcji wynosi 7,2–6,0 a w drugim 6,5–5,2.

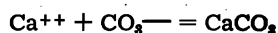
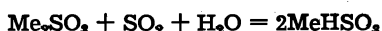
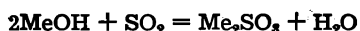
W opisie patentowym RFN nr 2324547 podaje się sposób oczyszczania gazów z dwutlenku siarki polegający na tym, że gazy te kontaktuje się z roztworem siarczynu i wodorosiarczynu amonu, którego pH zmienia się w zakresie 6,5–5,8. Wytrącanie osadu siarczynu wapnia prowadzi się w zakresie pH roztworu 11–12, a następnie utlenia się zawieszoną siarczynu wapnia kwasem siarkowym w wyniku czego pH roztworu, obniża się do wartości 2–4.

Niedogodności tych sposobów polegają na konieczności stosowania nadmiaru wodorotlenku wapnia w procesie regeneracji roztworów posorpcyjnych, prowadzeniu procesu absorpcji w zakresie wartości pH roztworu absorpcyjnego takim, który jest niekorzystny dla uzyskania wysokosprawnej regeneracji roztworu posorpcyjnego i powoduje powstawanie w procesie absorpcji dwutlenku siarki wodorosiarczynu sodu, który w wyniku regeneracji roztworu posorpcyjnego tworzy wodorosiarczyn wapnia, przechodzący do osadu gipsu, powodując jego zanieczyszczenie.

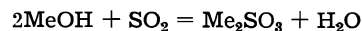
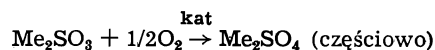
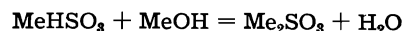
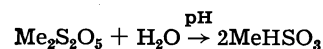
Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania gazów odlotowych z dwutlenku siarki oraz utylizacji roztworu posorpcyjnego polegającego na dwustopniowym kontaktowaniu oczyszczonego gazu z roztworem wodorotlenku lub węglanu metalu alkalicznego albo amonu oraz regeneracji roztworu posorpcyjnego przez utlenianie siarczynów do siarczanów i wytrącenie siarczanu wapnia wodorotlenkiem wapnia z odzyskaniem wodorotlenku metalu alkalicznego lub amonu.

Istota wynalazku polega na tym, że gazy odlotowe, zawierające dwutlenek siarki w pierwszym stopniu absorpcji kontaktuje się z roztworem absorpcyjnym, którego wartość pH zmienia się od 12 do 7, po czym gazy w drugim stopniu kontaktuje się z roztworem absorpcyjnym, którego wartość pH zmienia się od 7 do 3,5.

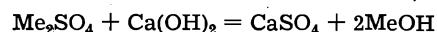
W I stopniu absorpcji zachodzą następujące reakcje (Me = kation metalu alkalicznego lub amonu):



W II stopniu absorpcji zachodzą reakcje:



Końcowy roztwór posorpcyjny (po II stopniu absorpcji), którego wartość pH wynosi 3,5 zadawany jest wodorotlenkiem wapnia w celu uzyskania produktu wyjściowego do sporządzenia gipsu. Regeneracja roztworu siarczanu przebiega według reakcji:



Produktem reakcji jest siarczan wapnia w postaci osadu i wodorotlenku metalu alkalicznego lub amonu, który używa się ponownie do absorpcji dwutlenku siarki.

Zasadniczą korzyścią techniczną, wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest dokładne oczyszczenie gazów odlotowych z dwutlenku siarki i pyłu oraz uzyskanie produktu regeneracji roztworu posorpcyjnego w postaci siarczanu wapnia i wodorotlenku metalu alkalicznego lub amonu zawracanego ponownie do układów absorpcyjnych.

Prowadzenie procesu absorpcji w zakresie wartości pH od 12 do 7 w I stopniu eliminuje możliwość krystalizacji soli i zapewnia przebieg reakcji wytrącania węglanu wapnia, co korzystnie wpływa na czystość produktu końcowego po regeneracji roztworu posorpcyjnego. Obniżenie wartości pH roztworu w II stopniu do zakresu od 7 do 3,5 umożliwia przeprowadzenie regeneracji roztworu posorpcyjnego przy możliwie najniższym, bo stechiometrycznym zapotrzebowaniu wodorotlenku wapnia (z uwagi na brak węglanów w roztworze).

Prowadzenie procesu absorpcji dwutlenku siarki w szerokim zakresie pH roztworu absorpcyjnego 12–3,5 (pierwszy i drugi stopień) wymaga stosowania wielokrotności zawracania tego samego roztworu w obiegach cyrkulacyjnych, co korzystnie wpływa na ciągłe utlenianie siarczynu do siarczanu na skutek wielokrotnego kontaktu z tlenem z otoczenia i zawartym w oczyszczanych gazach. Proces utleniania siarczynu towarzyszący procesowi absorpcji dwutlenku siarki katalizowany jest przez niesione z pyłem metale. Takie prowadzenie procesu absorpcji dwutlenku siarki z gazów odlotowych eliminuje konieczność utleniania roztworu w specjalnym węźle utleniania, co jest istotną zaletą w stosunku do rozwiązań znanych.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładzie oczyszczania gazów spalinowych emitowanych w hucie żelaza przy użyciu aparatury i urządzeń przedstawionych schematycznie na rysunku.

Przy kł d. 100 000 m³/h (określonych w warunkach normalnych) gazów odlotowych powstających w procesie spiekania rud o temperaturze 383 K, zawierających dwutlenek siarki w ilości 0,5 g/m³ oraz pyłu w ilości 0,5 g/m³ odpyła się wstępnie w multi-cyklonach 1, przepuszcza się przez skrubler 2, w którym ochładza się do temperatury w zakresie od 313 do 321 K, prawie całkowicie odpyła się i w znacznym stopniu absorbuje się dwutlenek siarki.

Następnie gazy te przepuszcza się przez drugi absorber 3, w którym w zależności od zadanych warunków hydraulicznych i kinetycznych uzyskuje się pożądaną skuteczność usuwania dwutlenku siarki oraz ochłodzenie gazów do temperatury 300 K. Porwane przez gazy krople cieczy oddziela się w odkraplaczu 4 i odprowadza się do zbiornika 5, a oczyszczone gazy wentylatorem 6 i kominem 7 kieruje się do atmosfery.

W absorberze 2, w postaci skrubera o krzyżowym przepływie faz, gazy zrasza się roztworem wodorotlenku sodu o wyjściowej wartości $\text{pH} = 12$, który podaje się pompą 8. Roztwór z absorbera 2, zawierający cząstki stałe i pochłonięte zanieczyszczenia gazowe (głównie dwutlenek siarki) kieruje się grawitacyjnie do osadnika 9, w którym następuje sedymentacja osadu (pył i węglan wapnia).

Sklarowany roztwór pompą 8 ponownie podaje się do układu zraszającego absorber 2. Roztwór absorpcyjny w obiegu absorbera 2 cyrkuluje do momentu kiedy wartość jego pH obniży się z 12 do 7. Wtedy sklarowany roztwór z osadnika 9 przetłacza się do zbiornika 5, z którego pompą 10 podaje się go do obiegu zraszającego absorber 3. Absorberem 3 jest kolumna z wypełnieniem. Roztwór ze zbiornika 5 cyrkuluje w obiegu absorbera 3 do momentu, kiedy jego wartość pH obniży się do 3,5, a następnie przetłacza się go pompą 11 do reaktora 12, do którego dozuje się wapno hydratyzowane celem uzyskania siarczanu wapnia.

Po sedymentacji w reaktorze 12 osad siarczanu wapnia pompą szlamową 13 podaje się do wirówki 14, w której następuje rozdział osadu od ługu pokryształizacyjnego. Oddzielony ług pokryształizacyjny (zregenerowany roztwór) odprowadza się do zbiornika 15, z którego pompą 16 przetłacza się go do zbiornika 17. Odwirowany i przemyty osad siarcza-

nu wapnia suszy się w suszarce 18. Stanowi on wyjściowy surowiec do produkcji gipsu.

Szlam z osadnika 9 stanowiący mieszaninę pyłu i tworzącego się w pierwszym stopniu oczyszczania gazów węglanu wapnia podaje się do odwodnienia w filtrze próżniowym 19 pompą szlamową 20, a następnie łączy się z pyłem oddzielonym w elektrofiltrach 1 i wywozi na składowisko celem ponownego wykorzystania. Filtrat z filtru próżniowego 19 odprowadza się do zbiornika 15.

Przedstawiony sposób oczyszczania gazów odlotowych z dwutlenku siarki i pyłu zapewnia wysoką skuteczność redukcji dwutlenku siarki i odpylania nawet przy bardzo niskich stężeniach wlotowych. W przytoczonym przykładzie uzyskuje się skuteczność absorpcji dwutlenku siarki i odpylania około 98%, stężenia końcowe siarczanu sodu $0,2 \text{ g/dm}^3$, siarczanu sodu 40 g/dm^3 i węglanów w roztworze posorpcyjnym w ilościach śladowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania gazów odlotowych z dwutlenku siarki polegający na dwustopniowym kontaktowaniu oczyszczanego gazu z roztworem wodorotlenku lub węglanu metalu alkalicznego albo amonu oraz regeneracji roztworu posorpcyjnego przez utlenianie siarczynów do siarczanów i wytrącenie siarczanu wapnia z odzyskaniem wodorotlenku metalu alkalicznego lub amonu, **znamienny tym**, że gazy odlotowe zawierające dwutlenek siarki w pierwszym stopniu absorpcji kontaktuje się z roztworem absorpcyjnym, którego wartość pH zmienia się od 12 do 7, po czym gazy odlotowe, w drugim stopniu kontaktuje się z roztworem absorpcyjnym, którego wartość pH zmienia się od 7 do 3,5.

