

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1995 - 3262

(22) Přihlášeno: 11.12.1995

(30) Právo přednosti:
12.12.1994 JP 1994/307977

(40) Zveřejněno: 11.09.1996

(Věstník č. 9/1996)

(47) Uděleno: 30.01.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.04.2003
(Věstník č. 4/2003)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. 7:

B 01 D 53/60

B 01 J 19/08

(73) Majitel patentu:

EBARA CORPORATION, Tokyo, JP;

(72) Původce vynálezu:

Tokunaga Okihiro, Gunma-ken, JP;
Nanba Hideki, Gunma-ken, JP;
Tanaka Tadashi, Aichi-ken, JP;
Ogura Yoshimi, Mie-ken, JP;
Doi Yoshitaka, Kanagawa-ken, JP;
Izutsu Masahiro, Kanagawa-ken, JP;
Aoki Shinji, Tokyo, JP;

(74) Zástupce:

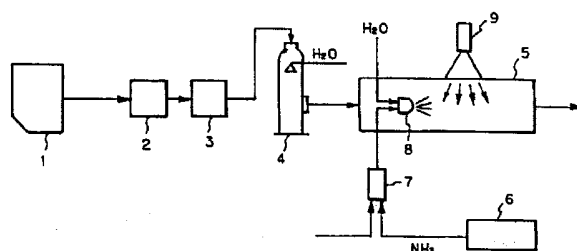
Matějka Jan JUDr., Národní 32, Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

Způsob zpracování odpadních plynů a zařízení k provádění tohoto způsobu

(57) Anotace:

Způsob spočívá v tom, že se k odpadnímu plynu obsahujícímu oxidy síry SO_x a/nebo oxidy dusíku NO_x přidává amoniak a potom se plyn vystavuje působení svazku elektronů za účelem odstraňování oxidů síry a/nebo oxidů dusíku. Přitom se nejprve plynný amoniak rovnoměrně promísí se vzduchem za vzniku plynné směsi, potom se vytvoří homogenní směs plynu a kapaliny z této plynné směsi a vody a vzniklá homogenní směs se rozprašuje do reaktoru. Zařízení pro zpracování odpadních plynů expozicí svazku elektronů zahrnuje reaktor (5) s tryskou (8) a urychlovač (9) svazku elektronů. Tryska (8) tohoto zařízení obsahuje první kanálek pro oddělenou dodávku vody a druhý kanálek pro oddělenou dodávku směsi amoniaku a vzduchu, přičemž oba kanálky jsou připojeny ke komoře pro mísení plynu s kapalinou sloužící pro směřování plynné směsi amoniaku a vzduchu s vodou, přičemž vzniklá homogenní směs plynu a kapaliny se rozprašuje do reaktoru a spolu s odpadními plyny ozařuje svazkem elektronů z urychlovače. Zařízení dále zahrnuje vařák (1), předehřivač (2) vzduchu, ohřivač (3) plynu, chladicí věž (4), dávkovač (6) amoniaku a směšovač (7).



Způsob zpracování odpadních plynů a zařízení k provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

- 5 Vynález se týká způsobu zpracování odpadních plynů, při němž se k odpadnímu plynu obsahujícímu oxidy síry SO_x a/nebo oxidy dusíku NO_x přidá amoniak a potom se plyn vystaví působení svazku elektronů za účelem odstranění oxidů síry a/nebo oxidů dusíku z plynu. Dále se
10 vynález týká zařízení pro zpracování odpadních plynů expozicí svazku elektronů. Toto zařízení zahrnuje reaktor s tryskou a urychlovač svazku elektronů.

Dosavadní stav techniky

- 15 Když se odpadní plyn, který obsahuje oxidy síry a/nebo oxidy dusíku zpracovává tak, že se k němu nejprve přidá amoniak a potom se plyn vystaví působení svazku elektronů, aby se z něho odstranily oxidy síry a/nebo oxidy dusíku, má účinnost odstraňování oxidů síry (která je v tomto
20 popisu někde také pro jednoduchost označovaná názvem „míra odsíření“ tendenci stoupat se snižující se teplotou. Obvykle byl tento problém řešen snížením teploty odpadního plynu v chladicí věži zkrápěné vodou před zaváděním do reaktoru, přičemž amoniak byl přidáván na
25 vstupu do tohoto reaktoru a potom byl plyn vystaven působení svazku elektronů. Někdy byla také voda rozstříkována nejen v chladicí věži umístěné před reaktorem, ale také na vstupu do reaktoru, a v tomto případě byla voda dodávána odděleně od plynného amoniaku.
- 30 Dalším problémem spojeným s tímto způsobem, který je znám z dosavadního stavu techniky je, že míra odsíření je vysoce závislá na teplotě zpracovávaného odpadního plynu a pro dosažení účinného odsíření se teplota odpadního plynu na výstupu z reaktoru musí snížit na hodnotu blízkou teplotě jeho rosného bodu, ale v tomto případě se nevypaří všechna nastříkaná voda, což
35 vede k tvorbě odpadní vody nebo orosení povrchu potrubí za reaktorem.
- V konkrétním případě, při němž se odpadní plyn obsahující oxidy síry zpracovává tak, že se k němu nejprve přidá amoniak a potom se plyn vystaví působení svazku elektronů za účelem
40 odstranění oxidu síry, vzniká jako vedlejší produkt síran amonný. Při obvyklém zpracování tohoto typu vzniká spolu se síranem amonným také amidosíran amonný, který je škodlivý pro život rostlin, přičemž jeho množství zdaleka není zanedbatelné, takže pokud se má síranu amonného, vzniklého jako vedlejší produkt, používat jako hnojiva, musí se tento amidosíran odstraňovat.
- Úkolem vynálezu je reagovat na tyto problémy a zejména vyvinout způsob účinného odsíření,
45 který by bylo možno provádět i při poměrně vysoké teplotě zpracovávaného odpadního plynu na výstupu z reaktoru a při němž by se snížila koncentrace amidosíranu amonného, jakožto vedlejšího produktu vznikajícího současně se síranem amonným.

Podstata vynálezu

- 50 Předmětem vynálezu je způsob zpracování odpadních plynů, při němž se k odpadnímu plynu obsahujícímu oxidy síry SO_x a/nebo oxidy dusíku NO_x přidává amoniak a potom se plyn vystaví působení svazku elektronů za účelem odstranění oxidů síry a/nebo oxidů dusíku z plynu, jehož podstata spočívá v tom, že se nejprve plynný amoniak rovnoměrně promísí se vzduchem za vzniku plynné směsi, potom se vytvoří homogenní směs plynu a kapaliny z této plynné směsi
a vody a vzniklá homogenní směs se rozprašuje do reaktoru.

- 55 Předmětem vynálezu je dále také zařízení pro zpracování odpadních plynů jejich expozicí svazku elektronů, zahrnující reaktor s tryskou a urychlovač svazku elektronů. Podstata tohoto zařízení

spočívá v tom, že tryska obsahuje první kanálek pro oddělenou dodávku vody a druhý kanálek pro oddělenou dodávku směsi amoniaku a vzduchu, přičemž oba kanálky jsou připojeny ke komoře pro mísení plynu s kapalinou sloužící pro směřování plynné směsi amoniaku a vzduchu s vodou, takto vzniklá homogenní směs plynu a kapaliny se rozprašuje do reaktoru a spolu s odpadními plyny ozařuje svazkem elektronů z urychlovače.

Poměr vody k plynné směsi obsahující plynný amoniak a vzduch závisí na různých faktorech, jako je struktura trysky pro rozprašování dvou tekutin, tlak prováděných plynů a tlak rozprašované vody. Obvykle leží tento poměr v rozmezí od 0,1 do 20 litrů/m³. Je-li poměr vody k plynné směsi amoniaku a vzduchu nižší než 0,1 litru/m³, stoupá pravděpodobnost neúčinného odsíření a také se projevuje nevýhoda spočívající ve snížené účinnosti potlačení tvorby amidosíranu amonného. Když naproti tomu výše uvedený poměr překročí hodnotu 20 litrů/m³, neodpaří se všechna rozprašená voda, což vede ke tvorbě odpadní vody nebo orosení povrchu potrubí za rektorem.

Amoniak by se mělo používat v množství, které se stanoví zejména jako množství potřebné pro převedení oxidů síry a/nebo oxidů dusíku na síran amonný a/nebo dusičnan amonný. Při určení přesného množství použitého amoniaku by však zároveň mělo být vzaty v úvahu také jiné faktory, jako je požadovaná míra odsíření, požadovaná míra odstranění oxidů dusíku a koncentrace vypouštěného amoniaku vyplývající z následující rovnice

$$NH_3(kg/h) = Qx[2SO_x \times \frac{\eta_{SO_x}}{100} + NO_x \times \frac{\eta_{NO_x}}{100} + C_{NH_3}] \times 10^{-6} \times \frac{17}{22,4}$$

kde

Q představuje množství odpadního plynu v Nm³/h,

SO_x představuje koncentraci oxidů síry SO_x v ppm,

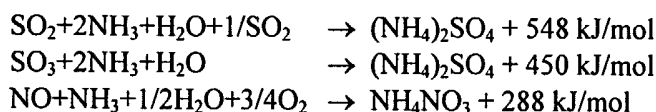
NO_x představuje koncentraci oxidů dusíku NO_x v ppm,

C_{NH₃} představuje koncentraci vypouštěného amoniaku v ppm,

^ηSO_x představuje požadovanou míru odsíření v % a

^ηNO_x představuje požadovanou míru odstranění oxidů dusíku v %.

Vody by se mělo používat v množství, kterého je nakonec zapotřebí pro nastavení teploty odpadního plynu na výstupu z reaktoru do rozmezí od teploty rosného bodu vody do 100 °C. Při způsobu zpracování podle vynálezu se odpadní plyn, k němuž byl přidán amoniak vystavuje působení svazku elektronů, aby došlo ke konverzi oxidů síry na síran amonný a oxidů dusíku na dusičnan amonný. Při těchto konverzích, které probíhají podle následujících reakčních rovnic, vzniká teplo, které způsobuje zvýšení teploty zpracovávaného odpadního plynu.



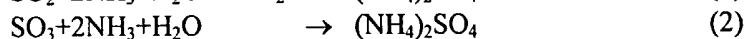
Expoziční dávka svazku elektronů se volí s ohledem na koncentraci oxidů síry a oxidů dusíku v odpadním plynu a na požadovanou míru jejich odstranění. Aplikované elektrony se nakonec převedou na teplotu, které zvyšuje teplotu zpracovávaného odpadního plynu.

$$\frac{\text{množství tepla vytvořené svazkem elektronů (kJ)}}{\text{hmotnost odpadního plynu (kg)}} = \frac{\text{absorbovaná dávka (kGy)}}{\text{absorbovaná dávka (kGy)}}$$

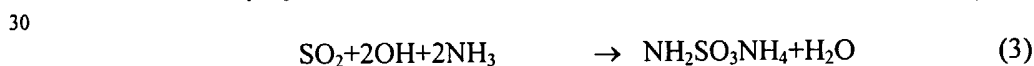
- 5 Při zpracování odpadních plynů vznikajících spalováním paliv, jako je uhlí nebo ropa nebo plynů vznikajících při slinování železa nebo oceli, je téměř vždy nutné používat vody v množstvích, která berou v úvahu výše popsané podmínky.

- 10 Množství používaného vzduchu se stanovuje na základě různých faktorů, jako je množství rozprašované vody, požadovaná velikost kapek vody a tlak vody a vzduchu, ale nakonec odpovídá výše uvedenému rozmezí poměru vody k plynné směsi, tj. poměru 0,1 až 20 litrů/m³.

- 15 Při zpracování odpadního plynu obsahujícího oxidy síry, při němž se nejprve přidá amoniak a potom se plyn vystaví působení svazku elektronů, aby se z něho odstranily oxidy síry, se předpokládá, že reakce s amoniakem probíhá jedním z následujících dvou způsobů: buď oxid siřičitý a oxid sírový, obsažený v odpadním plynu, přímo reaguje s amoniakem podle reakční rovnice 1 nebo 2 uvedené dále, nebo se alternativně oxid siřičitý oxiduje působením radikálů, jako je O[•] a OH[•] vzniklých při expozici svazku elektronů na oxid siřičitý, který potom reaguje s amoniakem podle reakční rovnice 2. Ze skutečnosti, že obě reakční rovnice 1 a 2 obsahují na
20 levé straně amoniak a vodu, je zřejmé, že budou probíhat hladce při zvyšující se koncentraci amoniaku a vody, ale při snižující se teplotě zpracovávaného odpadního plynu.



- 25 Naproti tomu o amidosíranu amonném se předpokládá, že vzniká reakcí oxidu siřičitého s amoniakem a radikály OH[•] vzniklými při expozici svazku elektronů podle reakční rovnice 3 uvedené dále. Na pravé straně reakční rovnice 3 obsahuje vodu, z čehož je zřejmé, že rovnice bude retardována zvyšující se koncentrací vody ve zpracovávaném odpadním plynu.



- 35 Při způsobu podle vynálezu se voda rozprašuje poté, co byla smísena s již připravenou plynnou směsí plynného amoniaku a vzduchu, takže teplota na povrchu vzniklých drobných kapiček vodného amoniaku je díky odpařování vody podstatně nižší než teplota okolního vzduchu a obsah vlhkosti téměř odpovídá nasycenému stavu. Navíc se na povrchu těchto kapiček amoniaku odpařuje vodný amoniak současně s vodou, což urychluje reakce probíhající podle rovnic 1 a 2 tak, že probíhají s vysokou rychlostí. Naproti tomu reakce podle rovnice 3 je retardována díky vysoké koncentraci vody.

- 40 V důsledku toho lze dosáhnout účinného odsíření, i když má zpracovávaný odpadní plyn poměrně vysokou teplotu, a co je důležitější, může se potlačit tvorba amidosíranu amonného.

- 45 Při rozprašování směsi vody a plynné směsi plynného amoniaku a vzduchu by bylo možno rozprašovat předem vytvořenou směs plynu a kapaliny obsahující amoniak, vzduch a vodu, ale v tomto případě by bylo obtížné vzájemně nezávisle měnit množství vstřikované vody a amoniaku s ohledem na teplotu zpracovaného odpadního plynu a koncentraci oxidů síry obsažených v tomto plynu, a navíc se zde vyskytuje přídatný problém spočívající v tom, že by bylo nutno zajistit rozměrné zařízení pro uskladnění amoniaku v podobě vodného roztoku. Žádný z těchto
50 problémů nevzniká, když se amoniak nejprve smíchá se vzduchem a potom se vzniklá plynná směs dále smíchá s vodou ve směšovací komoře pro plyn a kapalinu trysky pro rozprašování dvou tekutin před závěrečným rozprašování dvou tekutin před závěrečným rozprašením do reaktoru.

Při mísení plynného amoniaku se vzduchem může oxid uhličitý a voda ze vzduchu reagovat s amoniakem za vzniku hydrogenuhličitanu amonného nebo uhličitanu amonného, které mohou potenciálně ucpat mísící potrubí. Tyto sloučeniny se budou buď vylučovat v tuhé formě nebo budou absorbovat vlhkost za vzniku vysoce viskózní kapaliny. Vzniklé produkty se budou hromadit v potrubí a nakonec způsobí jeho ucpání. Na základě výsledků různých pokusů prováděných za použití normálního vzduchu se zjistilo, že problém ucpávání potrubí je možno vyřešit zahříváním tohoto potrubí na teplotu 60 °C nebo vyšší v úseku od smísení amoniaku se vzduchem do smísení vzniklé plynné směsi s vodou za vzniku směsi plynu a kapaliny. Zahřívání se může provádět párou, elektrickými ohříváči nebo pomocí jakýchkoliv jiných zdrojů tepla.

Tlak plynu (plynné směsi vzduchu a plynného amoniaku) v trysce pro rozprašování dvou tekutin leží obvykle v rozmezí od 0,1 do 1 MPa, přednostně od 0,3 do 0,5 MPa. Před smícháním plynného amoniaku se vzduchem se přívodní potrubí pro amoniak účelně zahřeje pomocí vhodného topného článku, jak je parní topení nebo elektrické topení, aby se zajistilo, že amoniak proudící tímto potrubím se nezkapalní při nízké teplotě okolního vzduchu, tedy aby se amoniak udržel v plynném stavu.

Stupeň zahřívání přívodního potrubí pro amoniak je zapotřebí měnit, jak je to uvedeno dále, poněvadž při vyšším tlaku má amoniak tendenci ke zkapalnění, i když jsou teploty vysoké:

Tlak (MPa)	Teplota (°C)
0,1	≥ asi -35
0,3	≥ asi -10
0,5	≥ asi 3
1	≥ asi 23

Přehled obrázků na výkresech

Na obr. 1 je znázorněno blokové schéma způsobu zpracování odpadních plynů podle vynálezu expozicí svazku elektronů, při němž se vytvoří homogenní směs plynu a kapaliny z vody a směsi plynného amoniaku a vzduchu a potom se tato homogenní směs vstříkuje do reaktoru.

Na obr. 2 je znázorněno blokové schéma způsobu zpracování odpadních plynů podle dosavadního stavu techniky expozicí svazku elektronů, při němž se do reaktoru přidává samotný plynný amoniak.

Na obr. 3A je znázorněn příklad trysky pro rozprašování dvou tekutin, které je možno použít podle vynálezu.

Na obr. 3B je znázorněn příklad adaptéru pro použití s tryskou pro rozprašování dvou tekutin.

Na obr. 4 je znázorněn graf závislosti míry odsíření (%) na teplot odpadního plynu na výstupu z reaktoru v případě příkladu 1 a srovnávacího příkladu 1.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Tyto příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezují.

Příklady provedení vynálezu5 **Příklad 1**

10 Způsobem znázorněným v blokovém schématu na obr. 1 se provede experimentální zpracování odpadního plynu expozicí svazku elektronů. Při tomto zpracování se nejprve vyrobí plynná směs obsahující plynný amoniak a vzduch a potom se tato plynná směs smíchá s vodou za vzniku směsi plynu a kapaliny. Posledně uvedená směs se rozpráší do reaktoru.

15 Odpadní plyn ($12\,500\text{ Nm}^3/\text{h}$) z vařáku 1 obsahující 800 ppm oxidů síry a 200 ppm oxidů dusíku se ochladí na $110\text{ }^\circ\text{C}$ pomocí předehříváče 2 vzduchu a ohříváče 3 plynu a potom se dále ochladí na $60\text{ }^\circ\text{C}$ v chladicí věži 4 zkrápěné vodou, načež se uvádí do reaktoru 5. V separátním stupni se 0,92 ekvivalentu plynného amoniaku ($20\text{ Nm}^3/\text{h}$) dodávaného z dávkovače 6 amoniaku mísí se vzduchem ($1\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$) ve směšovači 7. Vzniklá plynná směs se míchá s vodou v komoře pro míchání plynu s kapalinou trysky 8 pro rozprašování dvou tekutin a výsledná směs plynu a tekutiny se rozprašuje na vstupu reaktoru 5. V reaktoru 5 se rozprašená směs vystaví působení svazku elektronů (12 kGy) z urychlovače 9 elektronů. Při tomto pokusu se voda dodává

20 v měnícím se množství v rozmezí od 50 do 200 kg/h za účelem změny teploty na výstupu z reaktoru 5. Zjistilo se, že teplota má vliv na účinnost odsíření, jak je to zřejmé z plné čáry v grafu na obr. 4. Koncentrace amidosíranu amonného v síranu amonném, vzniklém jako vedlejší produkt, je 0,05 %, což je koncentrace, která nevyvolává žádné problémy při použití tohoto vedlejšího produktu jako hnojiva.

25

Srovnávací příklad 1

30 Místo směsi plynu a kapaliny, která se skládá z plynného amoniaku, vzduchu a vody použité v příkladu 1, se v tomto příkladu použije samotného plynného amoniaku. Experimentální zpracování odpadního plynu expozicí svazku elektronů se provádí způsobem znázorněným v blokovém schématu konvenčního postupu na obr. 2.

35 Odpadní plyn vzniklý ve vařáku 1 se vede přes předehříváč 2 vzduchu a ohříváč 3 plynu tak, že jeho teplota a koncentrace jsou stejné jako v příkladu 1. Tak zpracovaný odpadní plyn se ochladí v chladicí věži 4 zkrápěné vodou. Změnami množství vody rozprašované v chladicí věži 4 se nastavuje teplota na výstupu z reaktoru 5. Amoniak ($20\text{ Nm}^3/\text{h}$) se dodává z dávkovače 6 amoniaku v podobě plynu do reaktoru 5. Odpadní plyn zavedený do reaktoru 5 se vystaví působení elektronového svazku (12 kGy) z urychlovače 9 elektronů. Vztah mezi teplotou na

40 výstupu z reaktoru 5 a účinností odsíření je znázorněn v grafu na obr. 4 přerušovanou čarou. Koncentrace amidosíranu amonného v síranu amonném vzniklém jako vedlejší produkt je 2,0 %, což je hodnota příliš vysoká, než aby umožnila přímo použití tohoto vedlejšího produktu jako hnojiva.

45

Příklad 2

50 Opakuje se způsob popsaný v příkladu 1, s tím rozdílem, že teplota potrubí od smíchání plynného amoniaku se vzduchem až do smíchání vzniklé plynné směsi s vodou za vzniku směsi plynu a kapaliny se mění ($60, 70, 80$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$). Při každé z těchto teplot byl pokus prováděn po dobu několika týdnů, aniž by vznikly jakékoliv problémy s ucpáváním potrubí.

Srovnávací příklad 2

Opakuje se způsob popsáný v příkladu 2, s tím rozdílem, že se teplota potrubí v úseku od smíchání plynného amoniaku se vzduchem do smíchání vzniklé plynné směsi s vodou za vzniku směsi plynu a kapaliny udržuje na 40 °C nebo při teplotě okolí (asi 20 °C). Za několik dnů provozu se potrubí ucpe.

Způsobem podle vynálezu je možno dosáhnout účinného odsíření i když je teplota odpadního plynu na výstupu z reaktoru dosti vysoká a zároveň je možno snížit koncentraci amidosíranu amonného v síranu amonném, který vzniká jako vedlejší produkt.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zpracování odpadních plynů, při němž se k odpadnímu plynu obsahujícímu oxidy síry SO_x a/nebo oxidy dusíku NO_x přidává amoniak a potom se plyn vystavuje působení svazku elektronů za účelem odstraňování oxidů síry a/nebo oxidů dusíku z plynu, **vyznačující se tím**, že se nejprve plynný amoniak rovnoměrně promísí se vzduchem za vzniku plynné směsi, potom se vytvoří homogenní směs plynu a kapaliny z této plynné směsi a vody a vzniklá homogenní směs se rozprašuje do reaktoru.

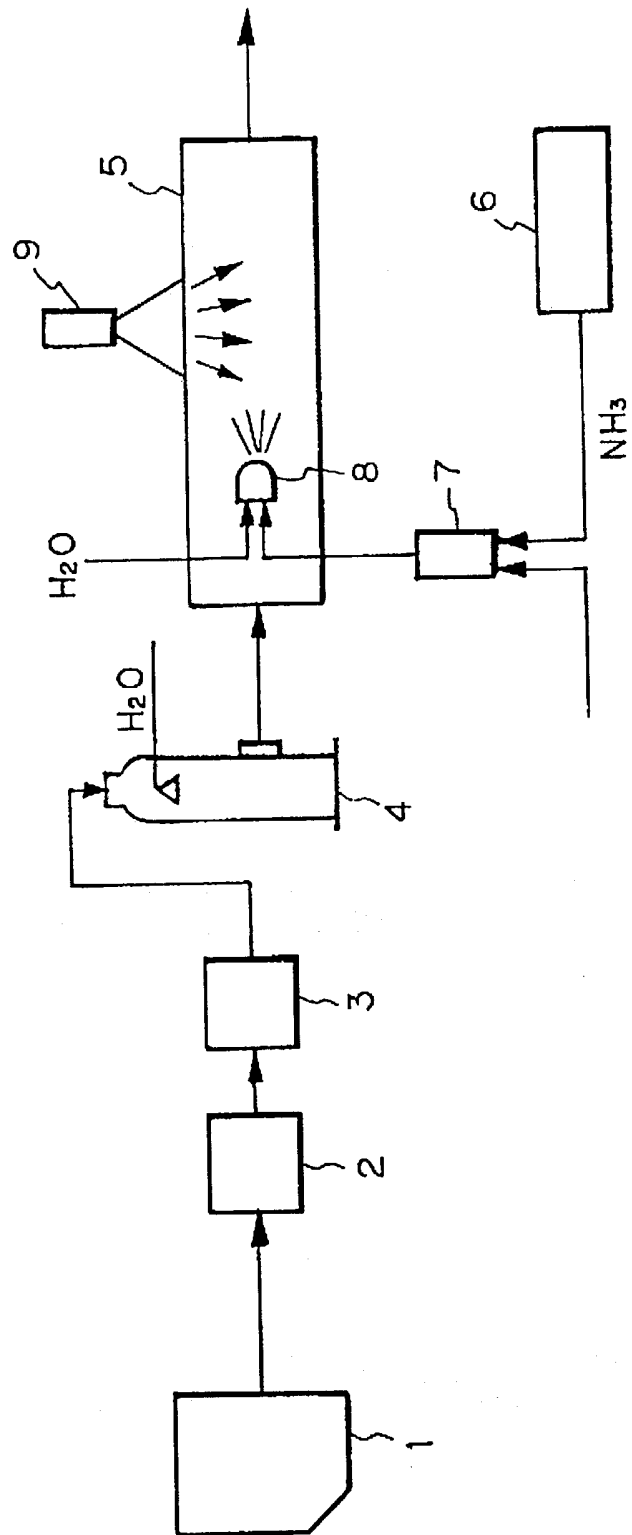
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že poměr vody k plynné směsi plynného amoniaku a vzduchu leží v rozmezí od 0,1 do 20 litrů/ m^3 , množství amoniaku v plynné směsi má hodnotu potřebnou pro konverzi oxidů síry a/nebo oxidů dusíku v plynné směsi na síran amonný a/nebo dusičnan amonný a množství vody má hodnotu potřebnou pro nastavení teploty odpadního plynu na výstupu z reaktoru v rozmezí od teploty rosného bodu vody do 100 °C.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že se teplota potrubí v úseku od směšování plynného amoniaku se vzduchem do směšování vzniklé plynné směsi s vodou za vzniku směsi plynu a kapaliny udržuje na hodnotě 60 °C nebo vyšší.

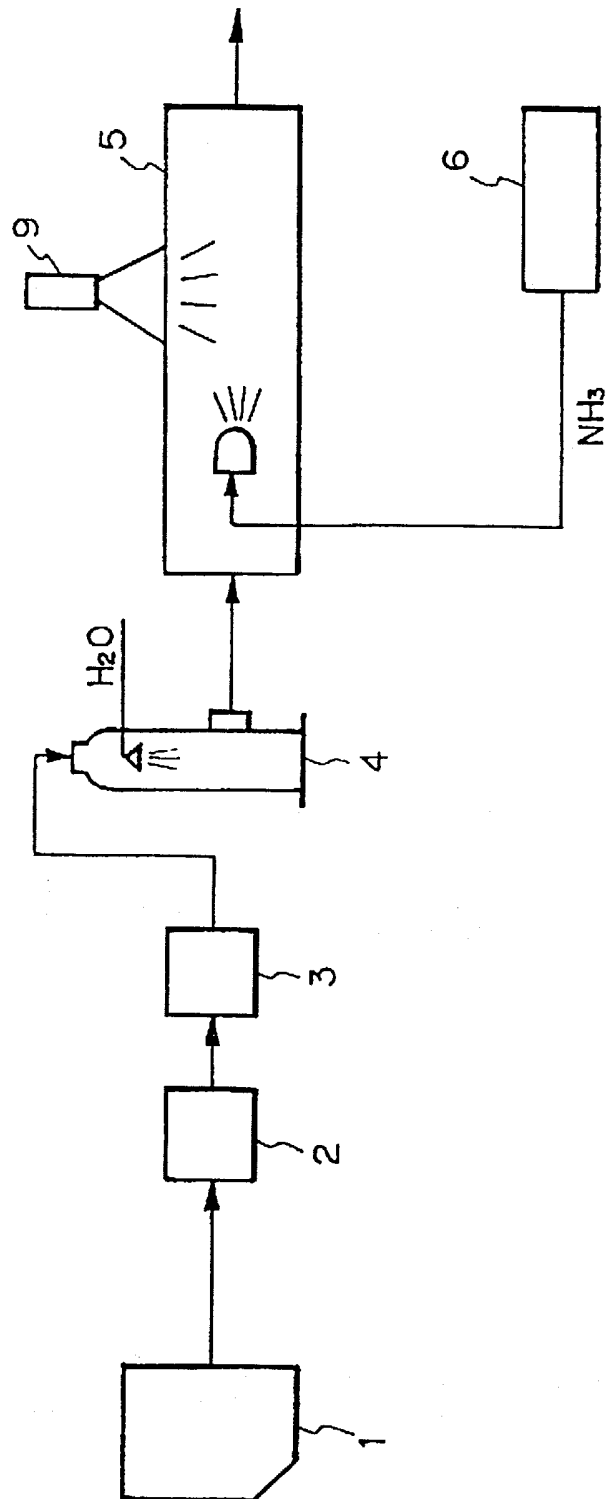
4. Zařízení pro zpracování odpadních plynů jejich expozicí svazkem elektronů zahrnující rektor (5) s tryskou (8) a urychlovač (9) svazku elektronů, **vyznačující se tím**, že tryska (8) obsahuje první kanálek pro oddělenou dodávku vody a druhý kanálek pro oddělenou dodávku směsi amoniaku a vzduchu, přičemž oba kanálky jsou připojeny ke komoře pro mísení plynu s kapalinou sloužící pro směšování plynné směsi amoniaku a vzduchu s vodou, přičemž zařízení je opatřeno reaktorem (5) pro rozprašení homogenní směsi plynu a kapaliny a urychlovačem (9) svazku elektronů pro ozařování homogenní směsi plynu a kapaliny spolu s odpadními plyny.

3 výkresy

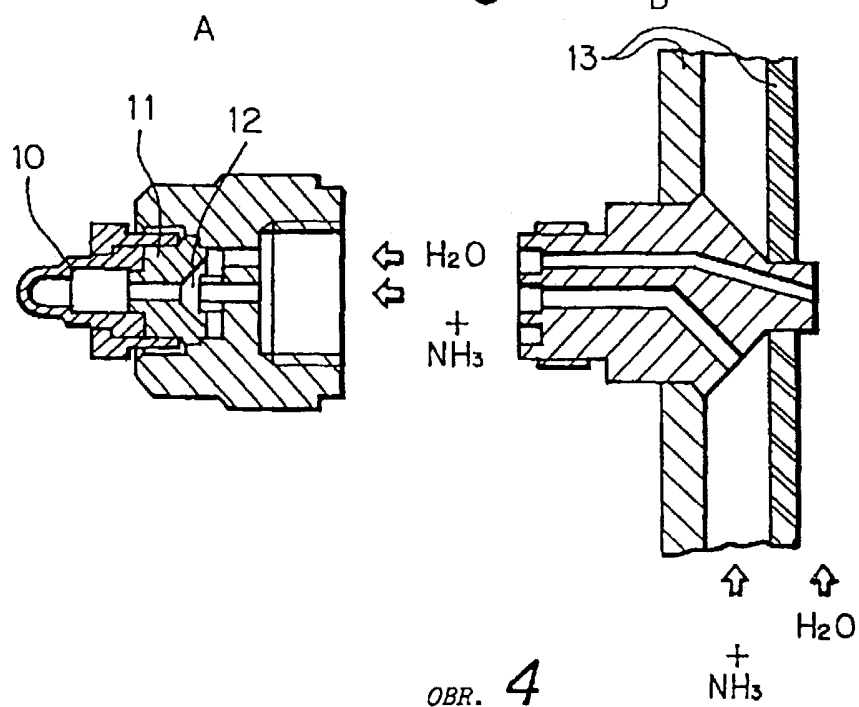
ØER. 1



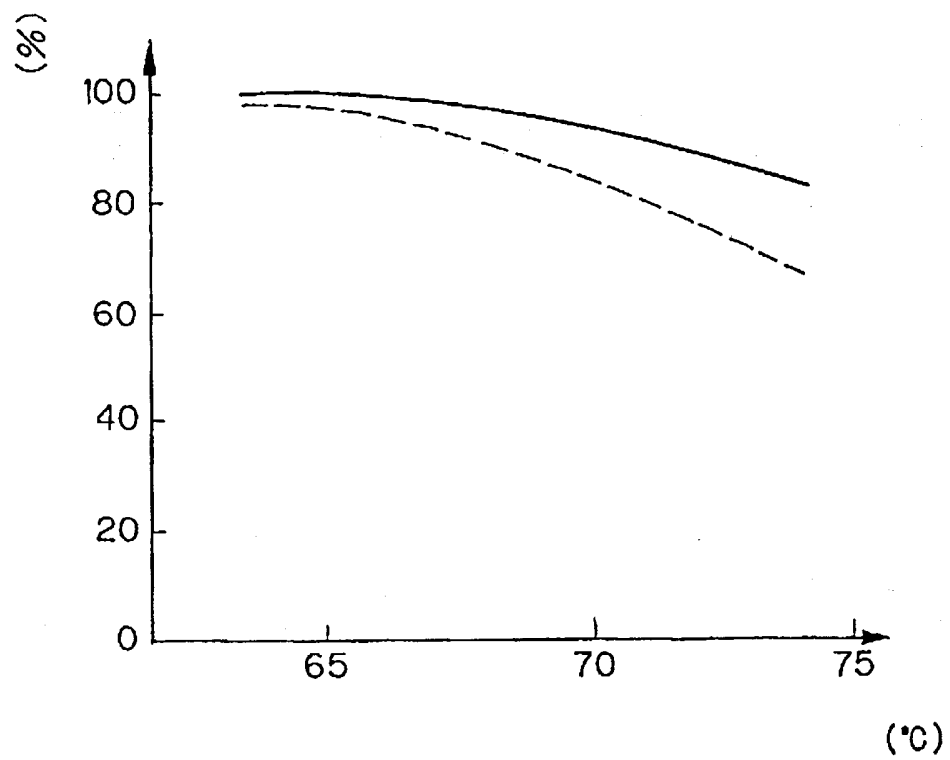
OBR. 2



OBR. 3



OBR. 4



Konec dokumentu