

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **109510 B1**
(51) Int.Cl.⁶ B 01 D 53/14

(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **92-200713**

(22) Data de depozit: **22.05.92**

(30) Prioritate: **22.05.91-IT-MI91A 001413**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.03.95 BOPI nr. 3/95

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CS 243945, RO 76387, JP 78/93169, DD 140983

(71) Solicitant: **Enichem Agricoltura S.p.A., Palermo, IT**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Mario Ognibeni, Danilo Nardon, Fabio Bassan, Leonardo Silvestrin, Fabrizio Cocquio, IT**

(54) Procedeu de purificare de amoniac, a gazelor unui canal de ventilație

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de purificare de amoniac, a gazelor unui canal de ventilație și, mai ales, a gazelor de aerisire a instalațiilor, pentru sinteza și granulara ureei, care conțin pulbere de uree, prin spălarea acestor gaze, în intervalul de temperaturi - temperatura camerei - 40°C cu soluție apoasă de uree 5 ... 60%

concentrație, neutralizată prin acidulare, cu unul din acizi: sulfuric, fosforic sau azotic la pH= 5,0 ... 7,0, la un consum de 1 la 20 kg/h soluție de spălare, pentru fiecare Nm³ gaz de aerisire.

Revendicări: 5
Figuri: 4

RO 109510 B1



Invenția de față se referă la un procedeu de purificare de amoniac a gazelor unui canal de ventilație și mai ales a gazelor de aerisire a instalațiilor pentru sinteza și granulara ureei, care mai conțin aer, vapori de apă și pulbere de uree.

După cum se știe, granulara ureei se efectuează, în conformitate cu majoritatea tehnologiilor moderne, în tobe rotative, așa cum este descris în brevetele **US 4686115** și **IT 1197496**.

Se ridică de asemenea problema epurării substanțelor poluante conținute în gazele canalelor de aerisire aparținând instalațiilor de tip tradițional, respectiv turnurile "prilling" (**1012772**) și de asemenea epurării substanțelor poluante conținute în alte gaze de ventilație provenite din alte surse.

Este cunoscut faptul că în timpul granularii ureei, gazele evacuate prin ventilație, alcătuite din aer, pulbere de uree și vapori, se separă; aceste gaze sunt de regulă stropite cu apă și vaporii, după cum se știe, conțin o anumită cantitate de amoniac, care se formează aproape în întregime, în timpul transferării ureei (în stare topită) din evaporatorul final al instalației de sinteză, în aparatura de granulare, datorită formării de biuret. Scruberele utilizate de obicei funcționează la presiunea atmosferică și cu soluții ce variază între temperatura camerei și 35÷40°C, permițând astfel o eliminare foarte avansată și eficientă a pulberilor (98% și chiar mai mult, față de cantitatea totală de pulberi prezente). Aceste soluții apoase nu rețin însă nu păstrează cu suficientă eficiență a doua componentă ce trebuie îndepărtată din sistem, respectiv amoniacul. De regulă numai 20%, aproximativ, din amoniacul prezent se îndepărtează când se aplică spălarea cu apă, în special când cantitățile de NH_3 sunt foarte mici, raportate la masa totală a gazelor de ventilație evacuate. În acest context în brevetul **IT 1012772**, la care s-a făcut referire mai înainte, este descrisă epurarea pulberilor de uree (la capul turnului de "prilling") cu o soluție apoasă de uree, dar nici această soluție nu poate să elimine eficient urmele de

amoniac, ce însoțesc aceste pulberi.

Procedeul conform invenției rezolvă problema realizării unui procentaj foarte ridicat de epurare a amoniacului din gazele unui canal de ventilație. În aspectul său cel mai larg, invenția se referă la un procedeu de epurare a amoniacului, conținut într-un curent de aerisire (și în particular a amoniacului conținut în curentul de aerisire de la instalațiile pentru sinteza și granulara ureei). Epurarea se realizează cu un lichid de spălare, o soluție apoasă de uree neutralizată cu un acid anorganic, ales între acizii sulfuric, fosforic, azotic sau amestecurilor lor, pH-ul respectivei soluții neutralizate fiind cuprins între 5,0 și 7,0, și de preferință între 5,5 și 6,5.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- este extrem de simplu, practic și a condus la rezultate neașteptate;
- se pot obține randamente foarte ridicate de epurare a gazelor unui canal de ventilație.

În cele ce urmează se prezintă procedeul conform invenției în detaliu, cu referire și la fig. 1...4, care reprezintă:

- fig.1a, diagrama evoluției hidrolizei ureei (soluție industrială cu 17% uree), în raport de timp, la $\text{pH} = 4 \div 5$;

- fig.1b, aceeași diagramă, ca și în fig. 1a, dar la $\text{pH} = 5,5 \div 6,5$;

- fig.2, vedere schematică a unei instalații de laborator, pentru aplicarea procedului conform invenției;

- fig.3, vederea unui scrubber Venturi clasic, pentru aplicarea procedului conform invenției;

- fig.4, vederea unui scrubber Koch, pentru aplicarea procedului conform invenției.

Procedeul conform invenției prevede, așa cum s-a arătat mai sus, aducerea în contact a curentului de aerisire, pentru epurare de amoniac, cu o soluție apoasă de uree, acidulată la $\text{pH} = 5,0 \div 7,0$ și de preferință $5,5 \div 6,5$. Procente de epurare deosebit de ridicate (mai mari de 90% în ce privește îndepărtarea amoniacului) se efectuează într-un scrubber cilindric vertical, încărcat cu materiale de

umplutură, cum sunt inelele Raschig, inele Pall sau piese concave (în forma de șa) Berl, confecționate din materiale ceramice, gresie, mase plastice sau dintr-un alt material rezistent la acizi în condițiile de proces. Pentru evitarea întreruperilor fluxului tehnologic din cauza murdăririi umpluturii, este recomandabil să se utilizeze alte tipuri de scrubere (fără umplutură), care vor fi ilustrate în continuare. Când se lucrează în intervale de pH critic, specificate mai sus, este posibilă limitarea eficientă a reacțiilor nedorite (hidroliza ureei la NH_3 și CO_2), inițiate și favorizate de prezența unui acid. Dacă pH-ul sub limita inferioară a intervalului (mai ales între 4 și 5) a se vedea fig. 1a mai ales, hidroliza ureei este accelerată în mod necontrolabil și cantitatea de NH_3 care se formează, provoacă pierderi mari, datorita faptului că pentru neutralizare sunt necesare cantități ridicate de acizi. Diagramele din fig. 1a și 1b, arată evoluția respectivei hidrolize (exprimate în NH_3 format) a unei soluții industriale de uree, cu conținut de 17% în greutate uree, în raport cu timpul, la diferite temperaturi și valori ale pH-ului. Când valoarea pH-ului atinge valoarea 7,0 procesul de hidroliză scade, și pH-ul nu permite realizarea unei absorbții eficiente a amoniacului deja prezent în gazele de aerisire.

Concentrația ureei în soluțiile folosite pentru epurare nu influențează capacitatea epurării ; ca o regulă generală, este posibil să se opereze cu soluții cu conținut 5 la 60% în greutate uree, de preferință 10÷50% în greutate uree . De menționat că temperatura soluției de tratare are o influență considerabilă asupra eficacității procesului. S-a stabilit că este indicat ca temperatura soluției să fie menținută în intervalul situat între temperatura camerei și 40°C. Cantitatea de soluție necesară tratării depinde de o serie de factori și în special de capacitatea canalelor de aerisire și de concentrația amoniacului conținut în gazele de aerisire; ca regulă generală este posibil să se utilizeze 1 la 20 kg/h soluție de uree de tratare per 100 Nm^3/h aer evacuat supus tratării.

Se prezintă în continuare cinci exemple

de realizare a procedurii conform invenției.

Exemplul 1 (comparativ, fără adaos de acid sulfuric)

După cum se poate vedea pe figura 2, printr-o conductă 1, la 20°C și 749 mm Hg, se alimentează un gaz de aerisire experimental (obținut artificial prin amestecarea a 1000 Nm^3/h aer cu 670 Nm^3/h amoniac), într-un scrubler D având înălțimea de 135 cm (exclusiv conul terminal) și diametrul de 40 cm, situat deasupra unui bazin colector V, cu o capacitate de 200 l, jetul de lichid 2 iese prin capătul conic al scrublerului D, este colectat în bazinul V și răcit cu ajutorul unei serpentine S și se diluează cu un jet de apă 3, în exces, ce conține uree. O pompă imersată G furnizează energia necesară pentru evacuarea unui debit de 113 Kg/h soluție finală 4 și pentru alimentarea cu un debit de 2,9 m^3/h , un jet de soluție recirculată 5, care conține NH_3 , uree, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ etc, la partea superioară a scrublerului D. Jetul de gaz de aerisire 6, purificat, este eliminat din scrublerul D la 12°C.

Caracteristicile soluției recirculate (jetul 5) sunt următoarele:

- pH.....10,5;
- uree.....11% în greutate;
- amoniac liber 1060 ppm.

Caracteristicile gazului purificat (curentul 6) sunt:

- amoniac 550 g/h;
- R.H.(umiditate relativă) 90%;
- randamentul de purificare prin

spălare ... 18%.

Exemplul 2. Se repetă modul de lucru din exemplul 1 și instalația folosită, adăugând un curent de acid sulfuric 7, 98% concentrație, în soluție conținută în bazinul colector V, într-o astfel de proporție, încât să se micșoreze pH-ul soluției la 6,5. Rezultatele obținute, care sunt mult mai bune în comparație cu exemplul 1 (randament 41%) sunt prezentate în tabelul 1, unde "N amoniacal" se referă la azotul prezent sub formă de grupare NH_4^+ și nu provenind de la NH_3 liber existent în soluție (adică neprovenind de la NH_4OH).

Exemplul 3. Se repetă modul de lucru

din exemplul 2, reducându-se însă viteza de curgere a gazului purtător la 730 Nm³/h, datorită presiunii superioare generate în cadrul ansamblului de inele Raschig (corpuri cilindrice cu dimensiunile de 25 x 25) din

scruber. În aceste condiții se obțin rezultate foarte bune (randament 96%, amoniac rezidual în gazul purificat 27 mg/kg), care sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Exemplul	1(x)	2	3
H ₂ SO ₄	fără	cu	cu
pH	10,5	6,5	6,5
Viteza aerului (Nm ³ /h)	1000	1000	750
inele Raschig	nu	nu	da
Caracteristicile soluției:			
Uree (% în greutate)	11	11	11
NH ₃ liber (ppm)	1060	40	20
N amoniacal din (NH ₄) ₂ SO ₄ (ppm)	0	2000	4700
SO ₄ (ppm)	0	6900	16000
temperatura (°C)	8	10	12
Caracteristicile gazului de aerisire purificat:			
NH ₃ (g/h)	550	394	27
Umiditatea relativă (%)	90	90	100
Randamentul (%)	18	41	96

(x) = exemplu comparativ

Trebuie făcută precizarea că în condiții industriale pentru realizarea procedurii conform invenției, se poate folosi un scruber Venturi clasic A (fig. 3), care este conectat la un ciclon B, cu ajutorul unui tub cotit scufundat B₁.

Exemplul 4 (comparativ fără adaos de acid sulfuric).

Folosind ansamblul reprezentat pe figura 4, curentul de aer de ventilație 8 (429,6 t/h), provenit de la o instalație pentru granularea ureei, cuprinzând un tambur rotativ și un răcitor în pat fluidizat, se alimentează la 70°C și 778 mm Hg, la partea superioară a unui tub Venturi vertical T, cu secțiunea circulară și este accelerat în zona îngustată a tubului Venturi T, gâtuitura fiind realizată cu ajutorul unui con IC, introduse în acest scop. Gazul de aerisire supus tratării a avut un conținut de 169 mg/kg amoniac cât și pulbere

de uree și o umiditate relativă de 20%. Tot la partea superioară a tubului Venturi T, se introduce un jet de soluție 9 ce conține uree, amoniac etc, introducerea realizându-se ajutorul unor tuburi tangențiale 9a și 9b, care fac ca lichidul alimentat să se rotească și să curgă de-a lungul secțiunii convergente a gâtuiturii. O parte a soluției respective se introduce cu ajutorul unui tub central 9c pe vârful conului IC. Acest lichid coboară de-a lungul pereților divergenți ai conului central IC spre gâtuitura, formându-se astfel o perdea de lichid spre care este împins gazul, provocând atomizarea sa. Se obține astfel un amestec 10 care trece prin gâtuitură inundată FE într-un turn aplatisat C de secțiune pătrată și care conține un singur taler cu clopote de barbotare, deasupra căruia este prevăzut un separator de picături spălat continuu cu apă de condensare alimentată printr-o conductă 11. Un flux de

soluție de uree 12, preparată, având un conținut de 17% uree în greutate, este injectat într-o conductă 13, care recirculă o parte din lichidul de spălare, al cărui pH este 8,6, deasupra talerului cu clopote de barbotare și dedesubtul separatorului de picături, și care se acumulează la fundul turnului C. O a doua porțiune a acestui curent de lichid 14, se extrage din instalație ca produs final, iar a treia porțiune 9 se recirculă în tubul Venturi T. Curentul de gaz de aerisire purificat 15 este evacuat pe la partea superioară a turnului C, având temperatura de 30°C, umiditate relativă 92% și un conținut de NH₃ de 120 mg/kg. Randamentul de purificare prin spălare este foarte scăzut, 29%; datele respective și rezultatele obținute sunt evidențiate în tabelul 2.

Exemplul 5. Se repetă condițiile de lucru din exemplul 4, folosindu-se aceleași mijloace, cu deosebirea că se injectează 155 kg/h acid sulfuric 98% concentrație, printr-o

conductă 16, în traseul 9 al soluției recirculate, micșorându-se pH-ul la 5,5. Datele tehnologice sunt următoarele: 473,5 t/h gaz de aerisire 8, se alimentează la 69°C și 777 mm Hg, în partea superioară a tubului Venturi T. Acest gaz conține 146 mg/kg de NH₃ (împreună cu pulbere de uree) și prezintă o umiditate relativă de 17%. După amestecarea cu soluția 9, care are un pH 5,5, rezultă amestecul 10 care pătrunde în turnul C ce funcționează în condițiile descrise în exemplul 4. Gazul de aerisire purificat 15, care este evacuat prin partea superioară a turnului C, la 31°C și cu umiditatea relativă de 93%, a prezentat un conținut de NH₃ de 31,5 mg/kg, ceea ce reprezintă un randament foarte ridicat la scară industrială, de 78,4%. Datele respective și rezultatele obținute sunt evidențiate în tabelul 2. Din conducta 14, se poate recircula soluția propusă în instalație.

Tabelul 2

Exemplul	4(x)	5
H ₂ SO ₄	nu	da
pH	8,6	5,5
Viteza de curgere a gazului de aerisire la intrare (Kg/h)	429,572	473,487
Caracteristicile soluției:		
Uree (% în greutate)	43	44
NH ₃ liber (ppm)	2680	15
N amoniacal din (NH ₄) ₂ SO ₄ (ppm)	0	5690
SO ₄ (ppm)	0	19520
Temperatura (°C)	28	29
Viteza de curgere (Kg/h)	7850	7850
Caracteristicile gazului de aerisire purificat:		
NH ₃ (g/h)	51,5	14,9
Umiditatea relativă (%)	92	93
Randamentul (%)	29	78,4

(x) = exemplu comparativ.

La sfârșitul testului, produsul final este caracterizat din punct de vedere chimic și fizic. Se poate constata astfel că respectivul

produs satisface cerințele comerciale, ureea conținând aproximativ 3400 ppm (NH₄)₂SO₄. Rezultatele obținute sunt indicate în tabelul 3.

Tabelul 3

N ureic	(%)	46,3
N amoniacal	(ppm)	750
Umiditate (H ₂ O)	(%)	0,20
NH ₃ liber	(ppm)	109
Formaldehidă	(%)	0,35
Biuret	(%)	1,12
pH	-	8,20
SO ₄ --	(ppm)	2580
Sarcina de rupere (pe peleți cu diametrul 2,5 ÷ 3,0 mm)	(Kg)	2,1/2,8
Pulbere fină	(ppm)	250
Comportare la ambalare	curgere liberă	
Umiditate relativă critică (UCR sau CRH) la 30°C	(%)	64
Mărimea particulei:		
peste 5 mm	(%)	1,0
5 ÷ 4 mm	(%)	21,1
4 ÷ 3 mm	(%)	49,2
3 ÷ 2 mm	(%)	26,5
2 ÷ 1 mm	(%)	2,2
sub 1 mm	(%)	0

Revendicări

1. Procedeu de purificare de amoniac a gazelor unui canal de ventilație și mai ales a gazelor de aerisire a instalațiilor pentru sinteza și granulara ureei, care mai conțin aer și pulbere de uree, prin spălarea acestor gaze cu soluție apoasă de uree, **caracterizat prin aceea că** se folosește pentru spălarea soluția apoasă cu conținut de 5 la 60% și de preferință 10 la 50% uree, neutralizată prin acidulare cu unul din acizii sulfuric, fosforic sau azotic sau respectiv cu amestecurile acestora, la pH 5,0 ÷ 7,0 și de preferință 5,5 ÷ 6,5.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în timpul operației de purificare, nivelul temperaturii soluției de uree este menținut în intervalul între tempe-

35 ratura camerei și 40°C.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** consumul soluției de spălare este de 1 la 20 kg/h, pentru fiecare Nm³ gaz de aerisire.

4. Procedeu, conform revendicării 1 la 3, **caracterizat prin aceea că** operația de spălare a gazelor de aerisire se poate efectua într-un scrubler cilindric, vertical (A), de tip uzual, de preferință încărcat cu materiale de umplutură și mai ales cu inele Raschig.

5. Procedeu, conform revendicării 1 la 3, **caracterizat prin aceea că** operația de spălare a gazelor de aerisire se poate efectua într-un ansamblu, cuprinzând un tub Venturi (T), conectat la un turn de absorbție (C), prevăzut cel puțin cu un taler cu clopote de barbotare, toate de tip uzual.

109510

(51) Int.Cl.⁶: B 01 D 53/14

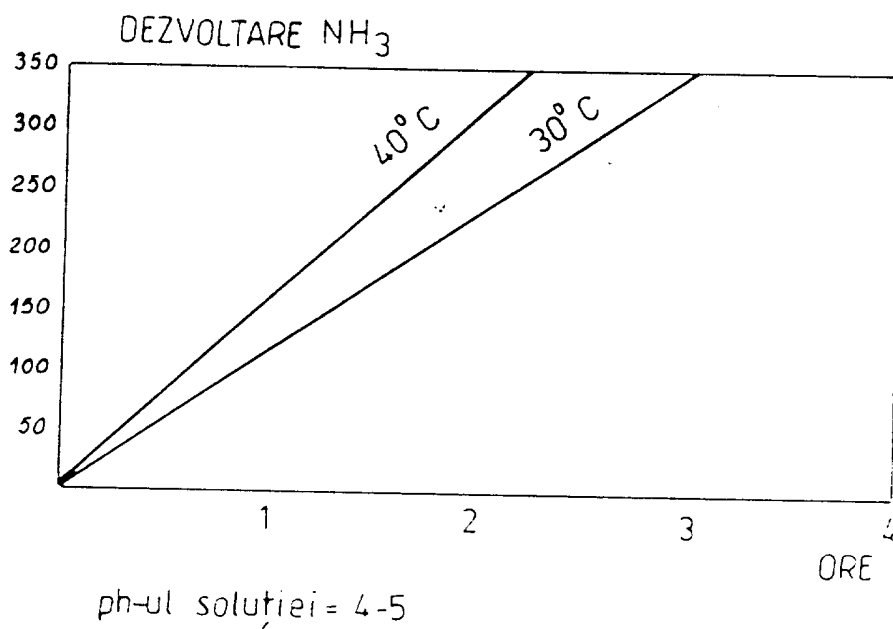


Fig. 1a

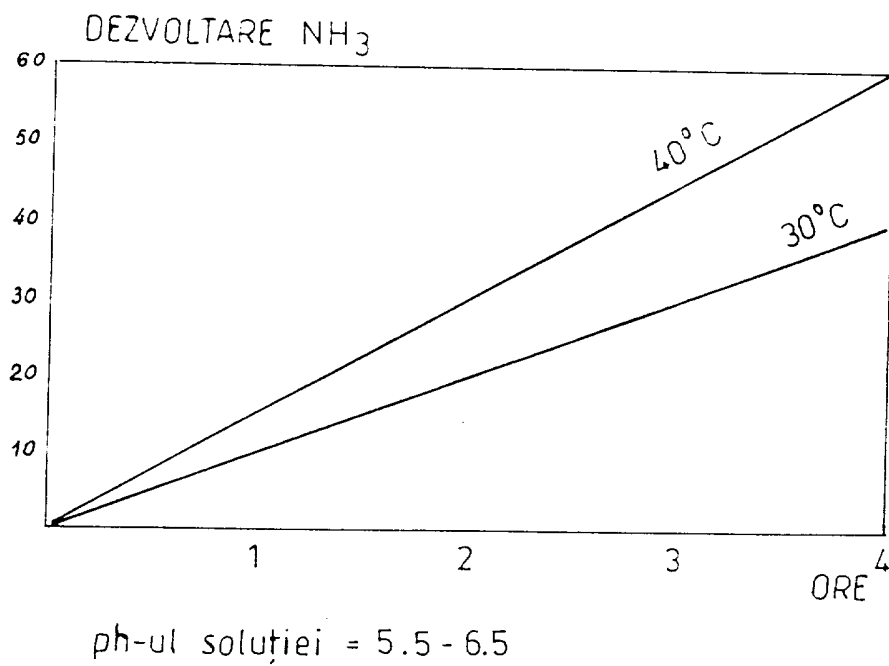


Fig. 1b

109510

(51) Int.Cl.⁶: B 01 D 53/14

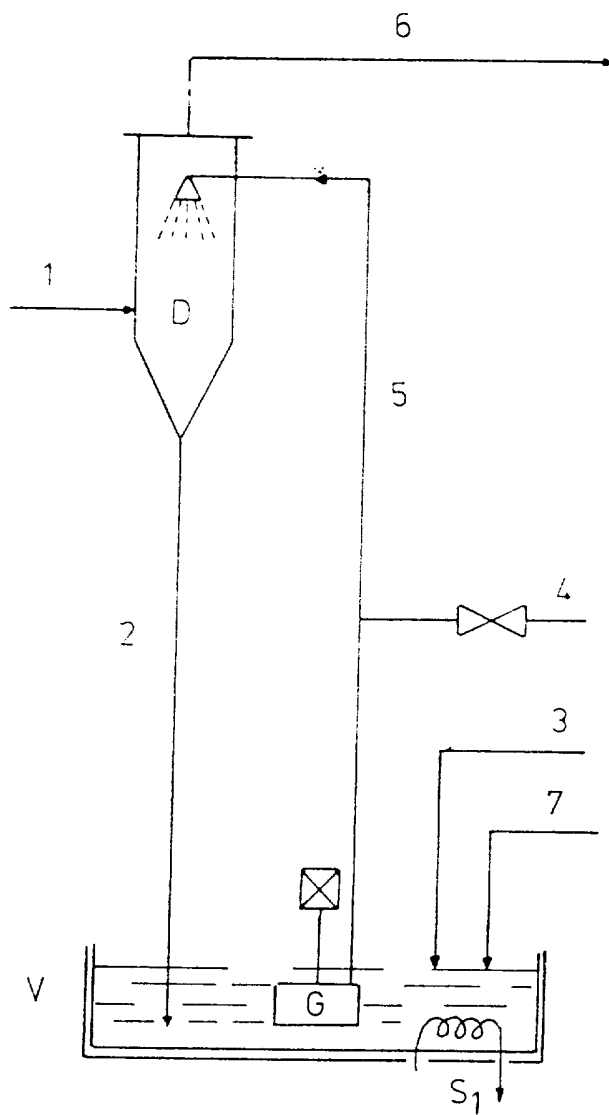


Fig. 2

109510

(51) Int.Cl.⁶: B 01 D 53/14

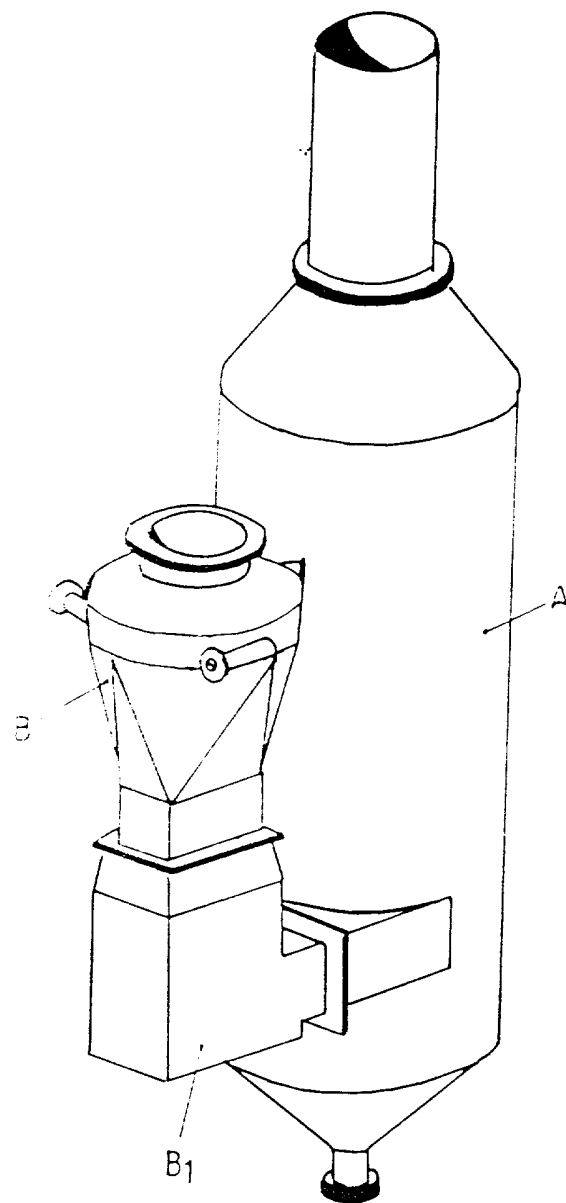


Fig.3

109510

(51) Int.Cl.⁶: B 01 D 53/14

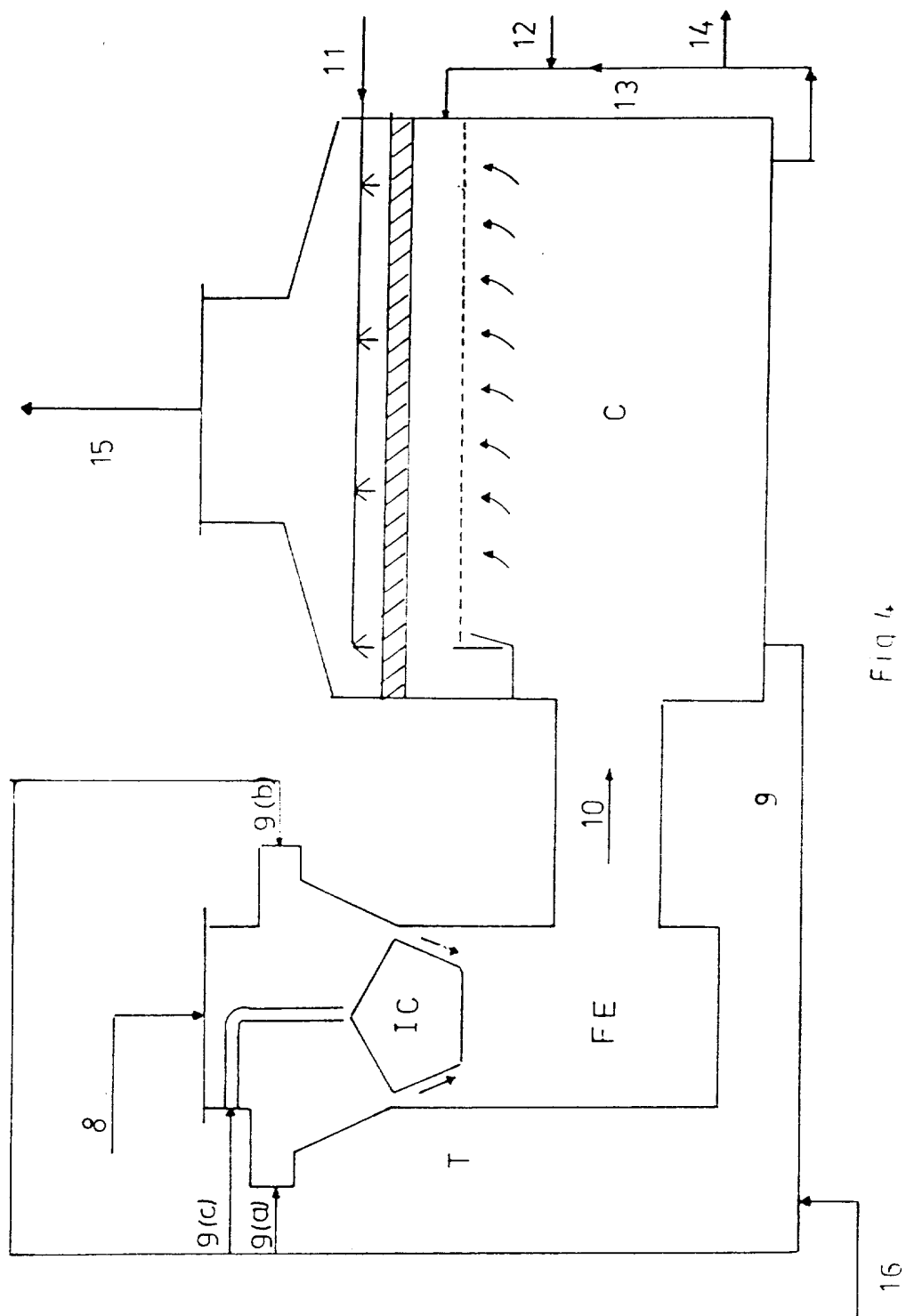


Fig. 1.

Grupa 5

Preț lei 3/95

