

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 103217

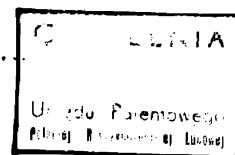
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.05.77 (P. 197952)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.78

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979



Int. Cl.². B01D 53/34
C01F 11/22

Twórcy wynalazku: Michał Głomba, Mieczysław A. Gostomczyk, Stanisław Suder

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób oczyszczania gazów odlotowych z HF i SiF₄ oraz utylizacji roztworów posorpcyjnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazów odlotowych z HF i SiF₄ oraz utylizacji roztworów posorpcyjnych mający zastosowanie zwłaszcza w przemyśle szklarskim i emalierskim.

Znany z opisu patentowego RFN nr 194499 sposób oczyszczania gazów odlotowych powstających przy produkcji aluminium polega na stosowaniu tlenku glinu impregnowanego NaOH, NOH, NaF, KF lub mieszaninami tych związków, przy czym tlenek glinu umieszcza się w formie złoża na taśmociągu. Zużyte złożo wykorzystuje się jako surowiec do produkcji glinu. Niedogodnością tego sposobu jest konieczność ciągłego uzupełniania złoża oraz potrzeba ciągłego przemywania taśmociągu w celu usunięcia zbierającego się pyłu w jego dolnej części. Sposób wykorzystania roztworu popłuczynowego jest kłopotliwy i wymaga stosowania dodatkowych urządzeń.

Innym rozwiązaniem znanym z opisu patentowego USA nr 3245756 jest sposób oczyszczania gazów, powstających przy produkcji superfosfatu lub kwasu fosforowego, z HF i SiF₄ polegający na odpylaniu gazów w cylindrycznych filtrach workowych, a następnie mieszanii gazów z gazowym amoniakiem w cyklonach, w wyniku czego wytrąca się drobnokrystaliczny osad. Niedogodnością tego sposobu jest zalepanie się filtrów workowych powstających z SiF₄ krzemionką. Ponadto powyższe sposoby nie mogą być stosowane do oczyszczania gazów o wysokiej temperaturze.

Znany jest również z opisu patentowego RFN nr 1964746 sposób oczyszczania gazów odlotowych powstających przy produkcji glinu polegający na absorpcji HF w dwóch wieżach zraszanych roztworem kwasu fluorowodorowego i fluorku sodu, przy czym stężenie kwasu w pierwszej wieży nie może przekroczyć 2,9% a w drugiej 0,5%, co jest dużą niedogodnością tego sposobu.

Stosuje się również sorpcję związków fluoru w wieżach zraszanych wodą w wyniku czego powstaje słaby kwas fluorowodorowy, który odprowadza się do zbiornika ścieków przemysłowych, co powoduje wtórne zanieczyszczenie środowiska związkami fluoru.

Innym znanym rozwiązaniem jest sposób absorpcji związków fluoru w wodzie, opisany przez A. Kohla w podręczniku „Oczyszczanie gazów”. Powstały roztwór kwaśny po neutralizacji kamieniem wapiennym odprowadza się do kanałów ściekowych lub poddaje filtracji. Prowadzono próby wydzielania fluoru z roztworu w postaci kriolitu, co jest uzasadnione w przypadku oczyszczania gazów odlotowych powstających w procesach przerobu rud fosforowych. Absorpcja HF i SiF₄ w wodzie prowadzi do uzyskania kwasu fluorowodorowego i fluorokrzemowego, czyli roztworów kwaśnych, które z uwagi na konieczność stosowania bardzo znacznego nadmiaru wody osiągają w efekcie końcowym niewielkie stężenia (np. roztwór HF około 1%). W miarę wzrostu stężenia roztworów kwaśnych obniża się sprawność procesu absorpcji gazowych związków fluoru. Gazy odlotowe zawierające związki fluoru z reguły są zanieczyszczane również dwutlenkiem siarki i pyłem stanowiącym część mieszaniny surowców podawanych do procesu produkcyjnego. Absorpcja HF i SiF₄ w roztworach kwaśnych jest do pewnego stopnia absorpcją selektywną, albowiem absorpcja SO₂ w tych warunkach zachodzi w bardzo małym stopniu.

Prowadzenie absorpcji HF i SiF₄ w wodzie prowadzące do uzyskania kwasu fluorowodorowego i fluorokrzemowego, a więc roztworów o własnościach silnie korodujących zmusza do doboru odpowiednich materiałów konstrukcyjnych przy budowie instalacji i urządzeń współpracujących (stopy stali odporne na korozję, tworzywa organiczne, materiały ceramiczne). Fakt ten znacznie podraża koszty inwestycyjne instalacji i wpływa ujemnie na niezawodność i bezawaryjność urządzeń.

Przedstawiony przez Kohla sposób oczyszczania gazów odlotowych z HF i SiF₄ wymaga budowy wież natryskowych o znacznych rozmiarach i daje w efekcie mniejszy stopień schładzania gazów, absorpcji gazowych związków fluoru i odpylenia. Wymaga znacznie większych ilości wody świeżej, a także wapna do procesu neutralizacji roztworu posorpcyjnego. Nie wykorzystuje ciepła zawartego w gazach odlotowych.

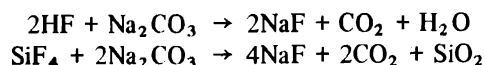
Sposób oczyszczania gazów odlotowych, według wynalazku, polega na tym, że gazy odlotowe zawierające związki fluoru oraz pyły wprowadza się do komory suszarniczej, gdzie suszy się osady posorpcyjne, powstające w wyniku reakcji zachodzącej między roztworem posorpcyjnym (NaF) i mlekiem wapiennym (Ca(OH)₂) według reakcji: $2\text{Na} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH}$. W wyniku reakcji powstaje fluorek wapnia w postaci osadu. W komorze suszarniczej temperatura gazów obniża się o około 100°C. Następnie gazy wprowadza się do komory schładzania, w której zrasza się je 4% roztworem Na₂CO₃, w wyniku czego obniża się temperatura gazów do około 50°C, następuje odpylenie gazu oraz wstępna sorpcja związków fluoru, a ponadto wydziela się krzemionka (SiO₂). Z kolei gazy przepuszcza się przez kolumnę z wypełnieniem, gdzie następuje prawie całkowite usunięcie związków fluoru i szczątkowych ilości pyłu. Następnie gazy przepuszcza się przez odkraplacz i suszarkę do wyrzutni kominowej.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest dokładne oczyszczenie gazów odlotowych ze związków fluoru i pyłów a ponadto uzyskanie, w wyniku przedstawionej reakcji, fluorytu CaF₂, który jest cennym surowcem.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładzie oczyszczania gazów emitowanych w hucie szkła przy użyciu aparatury przedstawionej schematycznie na rysunku.

Przykład. 7000 Nm³/h gazów odlotowych o temperaturze 573K zawierających gazowe związki HF i SiF₄ w ilości 0,7 g/Nm³ oraz pyły w ilości 0,8 g/Nm³ prowadzi się z wanny 1, będącej źródłem emisji, przewodem 2 przez czopuch 3 i wyprowadzającą komorę 4 do suszarki 5, gdzie oddają swoją energię cieplną na suszenie osadów. W wyniku tej operacji temperatura gazu spada do 473K.

Komora suszarnicza ma trzy części przepływowe. Dolna część komory przeznaczona jest do przepływu gazu surowego w kierunku instalacji oczyszczającej, środkowa służy do kontaktowania się fazy gazowej z suszonym osadem, a w górnej części podgrzewa się przeponowo gazy oczyszczone. Częściowo ochłodzone gazy kieruje się do komory schładzania 6, gdzie na skutek kontaktu z fazą ciekłą następuje odpylenie gazu do 99% oraz wstępna sorpcja związków fluoru. Jako fazę ciekłą stosuje się 4% roztwór Na₂CO₃. W wyniku zraszania zachodzą następujące reakcje:



Po schłodzeniu gazów do temperatury 328K, odpyleniu, nawilżeniu i wstępnej sorpcji związków fluoru rzędu 70%, gazy przepuszcza się przeciwnie do kierunku przepływu przez kolumnę 7 z wypełnieniem nieaktywnym i płyninowy odkraplacz 8 do komory 9 kondycjonowania gazów. Z kolei gaz za pomocą wentylatora 10 kierowany jest do komina 11. W dolnej części urządzenia zamontowana jest pompa 12 połączona ze zbiornikiem 13, do którego spływa z komory schładzania 6 zanieczyszczona, gorąca ciecz. Zbiornik 13 połączony jest ze zbiornikiem 14 chłodni wentylatorowej 19 wyposażonej w pompy 15 i 16. Roztwór sody przygotowuje się okresowo w mieszalniku 17, skąd podawany jest do zbiornika cieczy pod chłodnią 19. Zbiornik 14 połączony jest również przewodem 18 z odkraplaczem płyninowym 6. Zastosowana aparatura wyposażona jest w przepływomierz 20 cieczy sorbującej, przepływomierz 21 cieczy schładzającej i przepływomierz 22 gazów odlotowych. W układzie zamontowany jest ponadto mieszalnik 23 i reaktor 24 odbierający okresowo szlam ze zbiornika 13 i osad CaF₂.

Powstający w wyniku procesu absorpcji roztwór posorpcyjny, zawierający cząstki stałe pochodzące z zestawu szklarskiego (surowce porwane z wanny produkcyjnej) grawitacyjnie spływa do osadnika 13, w którym następuje sedymentacja tychże cząstek stałych. Pozbawiony zanieczyszczeń stałych roztwór podawany jest w celu schłodzenia do chłodni wentylatorowej 19. Okresowo część tego roztworu podawana jest do mieszalnika 23, w którym przygotowuje się 4% roztwór węgla sodu, przez dozowanie w odpowiedniej ilości węgla sodu w postaci sproszkowanej. Przygotowany roztwór węgla sodu w celu wzbogacenia roztworu absorpcyjnego wprowadza się do zbiornika 14 pod chłodnią wentylatorową. Roztworem absorpcyjnym może być również 4% roztwór NaOH, który można przygotowywać w zbiorniku 17. Okresowo, kiedy pH roztworu krążącego w układach absorpcyjnych osiąga wartość bliską 7, przetłacza się go do reaktora 24, w którym w wyniku reakcji z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ powstaje fluorek wapnia i wodorotlenek sodu zawracany do układów absorpcyjnych. Po opróżnieniu reaktora 24 z roztworu zneutralizowanego CaF_2 w postaci szlamu podaje się do suszenia w suszarce 5.

Wydajność procesu prowadzonego sposobem według wynalazku jest o wiele wyższa niż wydajność znanych sposobów. Sprawność absorpcji fluoru wynosi 98,8%, sprawność odpylania 99%, schłodzenie gazu o 258K. Ponadto opory przepływu gazu wynoszą 4kN/m^2 , zużycie wody świeżej $18\text{dm}^3/1000\text{ Nm}^3$ gazu, zaś energii elektrycznej $8,6\text{ kWh}/1000\text{ Nm}^3$ gazu.

W znanych sposobach sprawność absorpcji fluoru wynosi około 95%, sprawność odpylania rzędu 90% a stopień schłodzenia gazu około 240K.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania gazów odlotowych z HF i SiF_4 oraz utylizacji roztworów posorpcyjnych polegający na absorpcji związków fluoru roztworem Na_2CO_3 i przepuszczaniu oczyszczanych gazów przez komorę schładzania i kolumnę absorpcyjną, z n a m i e n n y t y m, że gorące gazy odlotowe zawierające związki fluoru oraz pyły wprowadza się do suszarniczej komory, gdzie suszy się osady posorpcyjne powstające w wyniku reakcji zachodzącej między roztworem NaF i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i obniża się temperaturę gazów o około 100°C , po czym gazy wprowadza się do komory schładzania, gdzie zrasza się je roztworem Na_2CO_3 , w wyniku czego obniża się temperatura gazów do około 50°C , następuje odpylenie gazu, wstępna sorpcja związków fluoru i wydzielenie się krzemionki (SiO_2), po czym przepuszcza się je przez kolumnę absorpcyjną z wypełnieniem nieaktywnym celem doczyszczania z nieznacznych ilości gazów związków fluoru i śladowych ilości pyłu, a następnie przez odkraplacz i suszarkę do wyrzutni kominowej.

