



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.05.75 (P. 180313)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polski

Int. Cl.² C01B 17/68

Twórcy wynalazku: Ignacy Kracik, Tadeusz Zrubeck, Marian Blicharz,
Zbigniew Kulicki

Uprawniony z patentu: Przedsiębiorstwo Projektowania i Dostaw Kom-
pletnych Obiektów Przemysłowych „Chemadex”
w Warszawie Oddział w Krakowie, Kraków
(Polska)

**Sposób wytwarzania H_2SO_4 z gazów odlotowych o zmiennym
w szerokim zakresie natężeniu przepływu tych gazów, jak również
stężeniu SO_2 w tych gazach oraz układ do wytwarzania H_2SO_4
z gazów odlotowych o zmiennym w szerokim zakresie natężeniu
przepływu tych gazów, jak również stężeniu SO_2 w tych gazach**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania H_2SO_4 z gazów odlotowych o zmiennym w czasie w szerokim zakresie natężeniu przepływu tych gazów, jak również stężeniu SO_2 w tych gazach, przeznaczony zwłaszcza do gazów odlotowych zawierających małe ilości SO_2 . Sposób według wynalazku, realizujący podwójną konwersję SO_2 na SO_3 i absorpcję SO_3 , znajduje zastosowanie szczególnie do gazów odlotowych powstających w procesach hutniczych metali nieżelaznych, w procesach chemicznych i innych.

Przedmiotem wynalazku jest również układ do realizacji sposobu.

Znane są sposoby stężeniowe, bądź sposoby temperaturowe prowadzenia dwustopniowej konwersji SO_2 do SO_3 i absorpcji SO_3 z gazów, zawierających zmieniające się w szerokim zakresie ilości reagującego gazu oraz zmienne w czasie i małe ilości SO_2 w gazie, nie wystarczające do autotermicznego prowadzenia procesu dwustopniowej konwersji, to jest poniżej objętościowo 8%. Sposoby te umożliwiają autotermiczność procesu podwójnej konwersji przez zapewnienie bądź odpowiednio wysokiego stężenia SO_2 bądź odpowiednio wysokiej temperatury na pierwszym stopniu konwersji.

W sposobie znanym z polskiego opisu patentowego 56 126 lub z opisu patentowego USA Nr 3 404 956 występuje konieczność stosowania dodatkowego surowca, jakim jest siarka, nie używanego w procesie hutniczym, w którym powstają gazy odlotowe; wią-

2

że się to z koniecznością zakupu siarki, jej dowozu, składowania, wstępnego przygotowania do spalania to jest topnienia i filtracji, a więc z szeregiem dodatkowych uciążliwych czynności; ponadto użycie siarki powoduje zwiększenie produkcji zanieczyszczonego kwasu technicznego, nawet do 30%, co biorąc pod uwagę fakt, że produkcja kwasu siarkowego w hutnictwie metali nieżelaznych jest swego rodzaju „złem koniecznym” stanowi dodatkową niedogodność tego sposobu.

W sposobie znanym z opisu patentowego USA Nr 3 525 586 lub opisu patentowego RFN Nr 2 050 579 występuje konieczność prowadzenia procesu absorpcji w pierwszym stopniu przy bardzo wysokiej temperaturze w urządzeniach strumieniowych, między innymi typu Venturi; do niedogodności tego sposobu należy możliwość stosowania tylko dla stężeń SO_2 nie niższych niż 6%, a przy stężeniach SO_2 w gazach odlotowych niższych od tej wartości należy dodatkowo stosować dopalanie siarki lub dogrzewania gazu.

Znane są również sposoby polegające na dogrzewaniu gazu wstępującego na pierwszy i drugi stopień konwersji to jest na użyciu nośnika ciepła z zewnątrz, na przykład przez spalanie paliw gazowych lub płynnych; do wad i niedogodności tych sposobów należy potrzeba stosowania dwóch niezależnych układów podgrzewających; konieczność zatrzymywania instalacji w przypadku awarii podgrzewacza przed pierwszym stopniem konwersji;

duże zużycie paliwa; duże opory przepływu gazu; skomplikowany system regulacji temperatury gazów wchodzących na pierwszy stopień konwersji; konieczność stosowania gazociągów obojętnych z armaturą przystosowaną do gazów o wysokiej temperaturze; duża powierzchnia wymienników ciepła oraz umieszczenie podgrzewaczy przed wejściem gazu na poszczególne stopnie konwersji, gdzie jest wymagana bardzo wysoka temperatura gazów, a co za tym idzie wysoka temperatura gazów odlotowych z podgrzewaczy, pociągająca za sobą duże straty ciepła.

Inne znane sposoby umożliwiają autotermiczność procesu podwójnej konwersji przez obniżenie temperatury zapłonu katalizatora; sposoby te nie są jeszcze zastosowane na skalę przemysłową dla gazów odlotowych w hutnictwie.

Sposób według wynalazku wytwarzania H_2SO_4 z gazów odlotowych o zmiennym w szerokim zakresie natężeniu przepływu tych gazów, jak również stężeniu SO_2 w tych gazach jest przeznaczony zwłaszcza dla niskiego stężenia SO_2 w tych gazach odlotowych, powodującego brak autotermiczności procesu przemiany SO_2 do SO_3 na pierwszym albo pierwszym i drugim lub na drugim stopniu konwersji to jest wystąpienie niedoborów ciepła na tych stopniach — odpowiednio: $-Q_a$, $+Q_b$ albo $-Q_a$, $-Q_b$ lub $+Q_a$, $-Q_b$. Istotą sposobu według wynalazku jest to, że dla uzyskania procesu przemiany SO_2 na SO_3 na pierwszym (a) i drugim (b) stopniu konwersji, mimo niskiego stężenia SO_2 , ilość ciepła potrzebną na pierwszym stopniu konwersji (a) do podgrzania gazu wchodzącego na ten pierwszy stopień (a) przemieszcza się z drugiego stopnia konwersji (b) na pierwszy stopień (a) oraz ilość ciepła, potrzebną na drugim stopniu konwersji (b) do podgrzania gazu wchodzącego na ten drugi stopień (b) uzupełnia się ze źródła zewnętrznego (c). Stosuje się przy tym tylko jedno zewnętrzne źródło ciepła (c) i to uzupełnienie ciepła ze źródła zewnętrznego (c) następuje jedynie wówczas, jeżeli tego niedoboru ciepła na pierwszym stopniu konwersji (a) nie da się uzupełnić własną (wewnętrzną) nadwyżką ciepła z drugiego stopnia konwersji (b), to jest jeżeli nie jest spełniona relacja $(Q_a) \leq (Q_b)$.

Gaz po pierwszym (a) i drugim (b) stopniu konwersji kierowany jest poprzez wymienniki ciepła odpowiednio do pierwszej i drugiej wieży absorpcyjnej gdzie jest wytwarzany kwas siarkowy znany sposobem przez absorpcję w kwasie siarkowym SO_3 zawartego w gazie.

Układ do wytwarzania H_2SO_4 z gazów odlotowych o zmiennym w szerokim zakresie natężeniu przepływu tych gazów, jak również stężeniu SO_2 w tych gazach, a zwłaszcza przy niskim stężeniu SO_2 w gazach odlotowych, w skład którego wchodzi pierwszy (a) i drugi (b) stopień konwersji oraz pierwsza i druga wieża absorpcyjna — polega na tym, że ma wymiennik ciepła (w_a) i dogrzewacz (d_1) gazu wchodzącego na pierwszy stopień konwersji (a) oraz wymiennik ciepła (w_b) i dogrzewacz (d_b) gazu wchodzącego na drugi stopień konwersji (b).

Układ zaopatrzony jest w jedno zewnętrzne źródło ciepła (c). Drugi stopień (b) konwersji jest połączony z dogrzewaczem (d_a) gazu wchodzącego na

pierwszy stopień (a) konwersji — rurociągiem (6), zaś dogrzewacz (d_a) gazu wchodzącego na drugi stopień (b) konwersji jest połączony z wymiennikiem ciepła (w_b) rurociągiem (7) natomiast zewnętrzne źródło ciepła (c) jest połączone z dogrzewaczem (d_b) gazu wchodzącego na drugi stopień (b) konwersji rurociągiem (10).

Układ do realizacji sposobu według wynalazku przedstawiony na rysunku — składa się z aparatu kontaktowego, mającego pierwszy stopień konwersji a w postaci półek $a_1, a_2, \dots, a_n$ tego aparatu — w przykładzie przyjęto $a_n = 3$ — i drugi stopień konwersji b w postaci półek $b_1, b_2, \dots, b_n$ — w przykładzie przyjęto $b_2 = 1$, jednego zewnętrznego źródła ciepła c, wymiennika ciepła w_a i dogrzewacza d_a gazu wchodzącego na pierwszy stopień konwersji a, wymiennika ciepła w_b i dogrzewacza d_b gazu wchodzącego na drugi stopień konwersji b oraz pierwszej wieży absorpcyjnej w_I i drugiej wieży absorpcyjnej w_{II} . W skład układu wchodzi przewody (rurociągi), łączące wzajemnie wyżej wymienione urządzenia. Przewód 1, łączy niepokazaną na rysunku, dmuchawę z wymiennikiem ciepła w_a i jest przeznaczony dla zimnego gazu wchodzącego na pierwszy stopień konwersji a. Przewód 2 łączy wymiennik w_a z pierwszym stopniem konwersji a i jest przeznaczony dla gorącego gazu.

Przewód 3 odgałęziający się z przewodu 1 do dogrzewacza d_a — to jest bocznikujący dogrzewacz d_a w przewodzie 1 — jest przeznaczony dla części zimnego gazu wchodzącego na pierwszy stopień konwersji a i umożliwia doprowadzenie tego gazu do dogrzewacza d_a i odprowadzenie z niego gazu podgrzanego. Przewód 4 między wymiennikiem w_a i pierwszą wieżą absorpcyjną w_I umożliwia doprowadzenie gazu z wymiennika w_a do tej wieży w_I , zaś przewód 5 między w_I a wymiennikiem ciepła w_b i między w_b a drugim stopniem konwersji b jest przeznaczony do odprowadzenia z pierwszej wieży absorpcyjnej i doprowadzenia do wymiennika ciepła w_b gazu wchodzącego na drugi stopień konwersji b, a następnie do doprowadzenia gazu z tego wymiennika w_b do drugiego stopnia konwersji b. Przewód 6 łączy drugi stopień konwersji b z dogrzewaczem d_a i jest przeznaczony do doprowadzenia gazu z drugiego stopnia konwersji b do dogrzewacza d_a , zaś przewód 7, który łączy dogrzewacz d_a z wymiennikiem w_b oraz wymiennik w_b z wieżą w_{II} , jest przeznaczony do odprowadzania gazu z dogrzewacza d_a i doprowadzenia go do wymiennika w_b a następnie do odprowadzenia gazu z wymiennika w_b do drugiej wieży absorpcyjnej w_{II} i po przejściu przez tę wieżę do odprowadzenia gazu do atmosfery.

Przewód 8 między wymiennikiem ciepła w_b gazu wchodzącego na drugi stopień konwersji b a dogrzewaczem tego gazu d_b oraz między dogrzewaczem d_b a przewodem 5 jest przeznaczony dla części gazu wchodzącego na drugi stopień konwersji b i umożliwia doprowadzenie gazu z wymiennika ciepła w_b do dogrzewacza d_b i następnie na drugi stopień konwersji b.

Przewód 9 między pierwszym stopniem konwersji a i wymiennikiem ciepła w_b umożliwia doprowadzenie gazu z pierwszego stopnia konwersji a do wymien-

nika w_b i odprowadzenie tego gazu z wymiennika w_b ponownie na pierwszy stopień konwersji a . Przewód 10 między zewnętrznym źródłem ciepła c , a dogrzewaczem d_b umożliwia wprowadzenie nośnika ciepła — korzystnie spalin — ze źródła c do dogrzewacza d_b gazu wchodzącego na drugi stopień konwersji b , a następnie, po oddaniu ciepła, do odprowadzenia nośnika tego ciepła do atmosfery.

Przykład. Gaz prażalny o stężeniu SO_2 objętościowo od 3,5 do 6%, w temperaturze około 60°C — po oczyszczeniu, odemgleniu i osuszeniu, o natężeniu przepływu od 20 000 do 92 000 Nm³/godz — doprowadza się z dmuchawy na pierwszy stopień konwersji a poprzez wymiennik ciepła w_a , gdzie gaz ten podgrzewa się do temperatury około 440°C ciepłem gazu wychodzącego z pierwszego stopnia konwersji a . Ponieważ stężenie SO_2 w gazie wchodzącym na pierwszy stopień konwersji a jest niskie i nie wystarcza na ogrzanie tego gazu do żądanej temperatury około 440°C ciepłem przemiany SO_2 na SO_3 na tym pierwszym stopniu konwersji a — część gazu technologicznego wchodzącego na pierwszy stopień konwersji a jest kierowana do dogrzewacza d_a (przewodem 3), gdzie tę część gazu podgrzewa się częścią ciepła gazu wychodzącego z drugiego stopnia konwersji b (doprowadzonego przewodem 6).

Gaz wychodzący z pierwszego stopnia konwersji a , po ochłodzeniu w wymienniku ciepła w_a do temperatury około 200°C jest kierowany na pierwszą wieżę absorpcyjną w_I , a następnie do wymiennika ciepła w_b gazu wchodzącego na drugi stopień konwersji b , gdzie gaz ten jest podgrzewany do temperatury około 420°C częścią ciepła gazu wychodzącego z pierwszego stopnia konwersji a (doprowadzonego do wymiennika ciepła w_b przewodem 9) i ciepłem gazu wychodzącego z drugiego stopnia konwersji b (doprowadzonego do wymiennika w_b przewodem 7).

Ponieważ stężenie SO_2 w gazie jest niskie — i nie wystarcza do ogrzania tego gazu (w wymienniku ciepła w_b) przed wejściem na drugi stopień konwersji b do żądanej temperatury około 420°C ciepłem przemiany SO_2 na SO_3 na pierwszym stopniu konwersji a i na drugim stopniu konwersji b — część gazu, po wstępnym ogrzaniu w wymienniku ciepła w_b do temperatury około 230°C ciepłem gazu wychodzącego z drugiego stopnia konwersji b , jest kierowana do dogrzewacza d_b , gdzie gaz ten dogrzewa się ciepłem z zewnętrznego źródła ciepła c (doprowadzonym przy pomocy nośnika ciepła przewodem 10). Gaz wychodzący z drugiego stopnia konwersji b , po ochłodzeniu w wymienniku ciepła w_b (i ewentualnie częściowo również w dogrzewaczu d_b) do temperatury około 180°C, jest kierowany do drugiej wieży absorpcyjnej w_{II} .

W wieżach absorpcyjnych w_I i w_{II} wytwarzany jest kwas siarkowy znanym sposobem przez absorpcję, w kwasie siarkowym, SO_3 zawartego w gazie.

Nośnik ciepła ze źródła zewnętrznego c po oddaniu ciepła w dogrzewaczu d_b jest odprowadzony do atmosfery.

Do korzystnych skutków wynalazku można zaliczyć potrzebę stosowania tylko jednego układu dogrzewającego z doprowadzeniem ciepła z zewnątrz, oraz możliwość dogrzewania gazów wstępujących na pierwszy stopień konwersji (w przypadku bardzo niskich stężeń SO_2) przez wykorzystanie ciepła gazów opuszczających drugi stopień konwersji, co wydatnie poprawia bilans energetyczny procesu. Umieszczenie podgrzewacza gazów, wstępujących na pierwszy stopień konwersji i mających stosunkowo niską temperaturę daje wysoki gradient temperatury oraz związaną z tym małą powierzchnię wymiany ciepła i możliwość łatwej regulacji temperatury w szerokim zakresie.

Umieszczenie podgrzewacza, wstępujących na drugi stopień konwersji gazów również o stosunkowo niskiej temperaturze pozwala na obniżenie temperatury spalin i związane z tym zmniejszenie strat ciepła jak również zapewnia możliwość stosowania tańszych materiałów konstrukcyjnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania H_2SO_4 z gazów odlotowych o zmiennym w szerokim zakresie natężeniu przepływu tych gazów jak również stężeniu SO_2 w tych gazach, a zwłaszcza przy niskim stężeniu SO_2 w tych gazach odlotowych przy zastosowaniu dwustopniowej konwersji SO_2 do SO_3 , **znamienny tym**, że ilość ciepła, potrzebną na pierwszym stopniu konwersji do podgrzania gazu wchodzącego na ten stopień przemieszcza się z drugiego stopnia konwersji oraz że ilość ciepła, potrzebną na drugim stopniu konwersji do podgrzania gazu wchodzącego na ten stopień uzupełnia się ze źródła zewnętrznego, przy czym stosuje się tylko jedno zewnętrzne źródło ciepła i to uzupełnienie ciepła ze źródła zewnętrznego następuje jedynie wówczas, jeżeli niedoboru ciepła na pierwszym stopniu konwersji nie da się uzupełnić nadwyżką ciepła z drugiego stopnia konwersji, a następnie gaz po pierwszym i drugim stopniu konwersji jest kierowany, poprzez wymienniki ciepła do pierwszej i drugiej wieży absorpcyjnej gdzie jest wytwarzany kwas siarkowy znanym sposobem przez absorpcję, w kwasie siarkowym, SO_3 zawartego w gazie.

2. Układ do wytwarzania H_2SO_4 z gazów odlotowych o zmiennym w szerokim zakresie natężeniu przepływu tych gazów, jak również stężeniu SO_2 w tych gazach, a zwłaszcza przy niskim stężeniu SO_2 w tych gazach odlotowych, w którego skład wchodzi pierwszy i drugi stopień konwersji oraz pierwsza i druga wieża absorpcyjna, **znamienny tym**, że ma wymiennik ciepła (w_a) i dogrzewacz (d_a) gazu wchodzącego na pierwszy stopień konwersji (a) oraz wymiennik ciepła (w_b) i dogrzewacz (d_b) gazu wchodzącego na drugi stopień konwersji (b), jak również jedno zewnętrzne źródło ciepła (c), przy czym drugi stopień konwersji (b) jest połączony z dogrzewaczem (d_a) rurociągiem (6), a dogrzewacz (d_a) z wymiennikiem ciepła (w_b) rurociągiem (7), zaś zewnętrzne źródło ciepła (c) jest połączone z dogrzewaczem (d_b) rurociągiem (10).

