POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

116 641

Patent tymczasowy dodatkowy do patentu nr

Int. Cl.[3] B01D 53/34

Zgłoszono: 04.05.79 (P. 215366)

Pierwszeństwo: 10.05.78 Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 25.02.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

CZYTELNIA Urzędu Patentowego

Twórca wynalazku: —

Uprawniony z patentu tymczasowego: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób usuwania tlenków siarki z gazów spalinowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania tlenków siarki z gazów spalinowych, zwłaszcza pochodzących z zakładów energetycznych przez rozpylanie cieczy oczyszczającej, składającej się w przeważającej części z rozpuszczonej w wodzie sody i/lub wodorowęglanu sodowego, w strefie reakcji, przez którą przepływają gazy spalinowe.

Płukanie gazów odlotowych, zawierających SO_2 i SO_3, roztworem sody jest znane przykładowo z opisu patentowego RFN nr DOS 2 541 821, jak również czasopisma „National Engineer", tom 75/1971 str. 6–9. Przy tym jednak pozostaje po zużyciu wodny roztwór, który nie może być ponownie przerobiony na sodę.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie taniego sposobu wstępnie wymienionego rodzaju, który umożliwi przeprowadzenie dalszej obróbki produktów, powstałych podczas oczyszczania gazów odlotowych.

Zadanie to według wynalazku rozwiązano dzięki temu, że odparowuje się prawie całkowicie wodę z cieczy oczyszczającej odprowadza się praktycznie pozbawione wody produkty stałe, składające się w co najmniej 75% wagowych z siarczynu sodowego, siarczanu sodowego i chlorku sodowego ze strefy reakcji oraz z filtra, przez który przepłynęły następnie gazy odlotowe, przy czym co najmniej część produktów stałych rozpuszcza się, siarczyn utlenia się w zetknięciu z gazem, zawierającym tlen, na siarczan, a z roztworu, zawierającego siarczan sodowy i chlorek sodowy, odzyskuje się sodę.

Aby uzyskać żądane parowanie wody, zawartej w cieczy oczyszczającej, w strefie reakcji, kieruje się do strefy reakcji gazy odlotowe o temperaturze co najmniej 110°C. Gazy odlotowe o temperaturze co najmniej 65°C odprowadza się ze strefy reakcji przy czym nie są one nasycone parą wodną. Z tego względu można wyeliminować podgrzewanie oczyszczonego gazu przed skierowaniem go do komina.

Jeżeli gazy odlotowe zawierają początkowo dużo pyłów, przed obróbką w strefie reakcji, gazy odlotowe odpyla się zgrubnie. To odpylanie nie powinno pociągać za sobą dużych nakładów, ponieważ gazy odlotowe o zawartości pyłów 0,5 kg/m^3 można kontaktować z cieczą oczyszczającą, zawierającą sodę. Po wyjściu ze strefy reakcji gazy kieruje się do filtra np. w postaci elektrofiltra lub filtra teksylnego. W przypadku stosowania elektrofiltra korzystne jest, aby gaz odlotowy, opuszczający strefę reakcji, zawiera duże ilości pary wodnej, dzięki czemu znacznie podwyższa się sprawność elektrofiltra. Tutaj również oddziela się pył podwyższa się sprawność elektrofiltra. Tutaj również oddziela się pył pozostały po odpylaniu zgrubnym.

W strefie reakcji i w załączonym filtrze uzyskuje się praktycznie pozbawione wody produkty stałe, składające się z co najmniej 75% wagowych z siarczynu sodowego, siarczanu sodowego i chlorku sodowego. Te produkty stałe zawierają poza tym sodę, która nie przereagowała w strefie reakcji. Soda może wynosić do 25% wagowych produktów stałych. Aby tę sodę odpowiednio wykorzystać można produkty stałe ze strefy

reakcji i/lub filtra zastosować bezpośrednio do wytwarzania cieczy oczyszczającej. Ciecz oczyszczającą wytwarza się w tym przypadku przez rozpuszczenie części produktów stałych razem ze świeżą wodą w wodzie i podaje się ją ponownie do strefy reakcji.

Istotną częścią sposobu jest wytwarzanie sody, którą można ponownie stosować w sposobie. Materiałem wyjściowym do wytwarzania sody są produkty stałe, zawierające siarczyn sodowy, siarczan sodowy i chlorek sodowy. Te produkty stałe rozpuszczają się w wodzie i można je następnie utleniać gazem zawierającym tlen, np. powietrzem, który przepuszcza się przez roztwór, tak że siarczyn zostaje zamieniony w siarczan. Jeżeli do utlenianego roztworu, zawierającego siarczan sodowy, chlorek sodowy i sodę, dodaje się dostatecznie dużą ilość $CaCl_2$, wówczas wytrącają się $CaCO_3$ i $CaSO_4$, które oddziela się. Pozostały roztwór chlorku sodowego można stosować w znanym sposobie Solvay'a, zwanym również sposobem amoniakowo-sodowym do wytwarzania sody znanym i technicznie sprawdzonym sposobem.

Sposób Solvay'a opiera się na następującej reakcji — w skrócie:

$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$$

Strącony wodorowęglan sodowy przez podgrzanie w piecu do kalcynowania do temperatury 170 do 180°C przeprowadza się w kalcynowaną sodę według równania:

$$2\,NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Uwodniony dwutlenek węgla można ponownie stosować w sposobie, jak również z solanki chlorku amonu można ponownie odzyskać amoniak przez dodanie wapna palonego (CaO). Przy spalaniu wapna uzyskuje się jednocześnie potrzebny do procesu dwutlenek węgla. W sposobie Solvay'a do uzyskania sody konieczne są jedynie obydwa surowce NaCl i wapno. Jako produkty końcowe otrzymuje się żądaną sodę oraz przez ponowne odzyskanie amoniaku, roztwór chlorku wapna:

$$2\,NH_4Cl + CaO \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

Poza sodą, pożądanym produktem jest w tym przypadku również chlorek wapna, który stosuje się w poprzednim sposobie przemiany produktów stałych.

W ramach sposobu według wynalazku możliwa jest również taka modyfikacja procesu Solvay'a, że do uzyskania stosuje się bezpośrednio siarczan sodowy:

$$Na_2SO_4 + 2\,CO_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2\,NaHCO_3$$

Amoniak odzyskuje się przez:

$$(NH_4)_2\,SO_4 + CaO \rightarrow CaSO_4 + 2NH_3 + H_2O$$

W tym sposobie korzystne jest to, że przy oczyszczaniu gazów odlotowych nie powstają ścieki, które w przeciwnym wypadku należałoby zbierać i uzdatniać. Poza tym w sposobie tym wychwytuje się w znacznym stopniu chlorki, zawarte w gazach odlotowych.

Możliwości przeprowadzenia sposobu według wynalazku uwidocznione są schematycznie na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia całkowity schemat przeprowadzenia sposobu, a fig. 2 — inną odmianę przemiany produktów stałych, pochodzących z oczyszczania gazów odlotowych.

W sposobie według fig. 1 gaz odlotowy, zawierający pyły i tlenki siarki, o temperaturze co najmniej 110°C prowadzi się przewodem do strefy reakcji w postaci adsorbera rozpylającego 2. Adsorber 2 zbudowany jest na zasadzie konstrukcji suszarni rozpryskowej. Przewodem 3 z rozdzielacza 4, roztwór sody jako ciecz oczyszczająca jest podawana do adsorbera 2 i kontaktowana z gorącymi gazami odlotowymi.

Gazy odlotowe o temperaturze co najmniej 65°C opuszczają adsorber rozpylający 2 przez przewód 5 i docierają do filtra 6. Filtr 6 może mieć postać np. znanego układu elektrofiltrów. Gazy odlotowe opuszczają filtr 6 przez przewód 7 i kominem 8 przepływają do atmosfery.

W adsorberze rozpylającym 2, dzięki gorącym gazom odlotowym wyparowuje praktycznie całkowicie woda, zawarta w cieczy oczyszczającej, odprowadzana z tymi gazami. W adsorberze 2 powstają produkty stałe, a mianowicie głównie siarczyn sodowy, siarczan sodowy i chlorek sodowy, jak również niezużyta soda. Te produkty stałe zbierają się częściowo w dolnej części adsorbera 2 i zabierane są stamtąd przewodem 9. Część produktów stałych zabierana jest z gazami odlotowymi i przewodem 9 dociera do filtra 6, w którym jest usuwana z gazów odlotowych. Produkty stałe opuszczają filtr 6 przewodem 10 i wraz z produktami stałymi z przewodu 9 są prowadzone przewodem 11 do odbieralnika A.

Jeżeli produkty stałe, przenoszone przewodami 9 i 10 zabierają jeszcze znaczne ilości sody, wówczas dla podniesienia opłacalności sposobu przenosi się przynajmniej część tych produktów stałych przez oznaczone linią przerywaną przewody 9a, 10a lub 11a bezpośrednio do zasobnika 13, w którym wytwarza się ciecz oczyszczająca. Swieżą sodę doprowadza się do zasobnika 13 przewodem 14.

Za pomocą schematu przeprowadzania sposobu według fig. 1 wyjaśnia się dwa warianty przeróbki produktów stałych w odbieralniku A w celu uzyskania sody.

Według pierwszego wariantu, produkty stałe doprowadzone są przewodem 15 do zbiornika 16 i rozpuszczone w wodzie doprowadzonej przewodem 17, a roztwór ulega utlenieniu za pomocą gazu, zawiera-

jącego tlen, np. powietrza, doprowadzanego przewodem 18. Podczas utleniania siarczyn zostaje przemieniony w siarczan.

Utleniony roztwór ze zbiornika 16 zawierający jeszcze przede wszystkim siarczan sodowy, chlorek sodowy i węglan sodowy, dociera przewodem 19 do zbiornika 20 do strącania gipsu, do którego doprowadza się przewodem 21 chlorek wapnia w zbiorniku 20 wytrącają się siarczan wapnia i węglan wapnia, odbierane przewodem 22 i np. składowane. Pozostały roztwór chlorku sodowego jest doprowadzany przewodem 23 do układu Solvay'a S i tam przerabiany w znany sposób na sodę. W układzie Solvay'a S wytrąca się roztwór chlorku wapnia, używany w pojemniku 20 (przewód 21). Sodę z układu Solvay'a S przenosi się przewodem 14 lub odpowiednim środkiem transportowym do zasobnika 13 w celu wytwarzania cieczy oczyszczającej.

Drugi wariant przeróbki produktów stałych ze zbiornika A można przeprowadzić również według układu sposobu z fig. 1.

W tym celu do zbiornika 16 doprowadza się przewodem 17 nie wodę, lecz rozcieńczony kwas siarkowy. Na skutek tego pozostała ilość sody rozkłada się, przy czym dwutlenek węgla ulatnia się i dodatkowo powstaje siarczan sodowy. Podczas tej reakcji, w zbiorniku 16 utrzymuje się wartość pH 5–7, korzystnie 6. Również w tym przypadku konieczne jest doprowadzenie przewodem 18 gazu o zawartości tlenku, aby siarczyn uległ przemianie na siarczan. W zbiorniku 20 do strącania gipsu po dodaniu chlorku wapnia z przewodu 21 wytrąca się dosyć czysty siarczan wapniowy dwuwodny, który odprowadza się przewodem 22. Gips można przerobić i stosować jako materiał budowlany. Pozostałe szczegóły sposobu są takie same, jak podane w pierwszym wariancie przeprowadzania sposobu.

Trzeci wariant przeróbki produktów stałych z odbieralnika A jest wyjaśniony na fig. 2. Produkty stałe docierają przewodem 15 do zbiornika 16, do którego doprowadza się przewodem 17 wodę w celu rozpuszczenia produktów stałych. Przewodem 18 doprowadza się gaz, zawierający tlen, do utleniania w sposób podany wyżej.

Przewodem 19 kieruje się roztwór, zawierający siarczan sodowy, chlorek sodowy i pozostałości sody, do zbiornika 25 do strącania wapna, przy czym do roztworu w zbiorniku 25 przewodem 26 dodaje się niewielką ilość chlorku wapnia. Dzięki temu przez reakcję $Na_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3 + 2\,NaCl$ wytrąca się węglan wapnia, natomiast siarczan sodowy pozostaje w stanie rozpuszczonym. Węglan wapnia odprowadza się ze zbiornika 25 przewodem 27 i stosuje się go w układzie Solvay'a S.

Pozbawiony w znacznym stopniu węglanu roztwór ze zbiornika 25 przepływa przewodem 28 do zbiornika 20 do strącania gipsu, do którego w sposób już wyjaśniony doprowadza się przewodem 21 chlorek wapnia i przy tym strąca się siarczan wapnia. Dalszy przebieg sposobu jest zgodny z wyjaśnionymi wyżej wariantami.

Przykład I. W elektrowni węglowej zużywa się na godzinę 250 t węgla o zawartości siarki 1,2% wagowych. Przy tym powstaje $2,5 \cdot 10^6 m^3$ gazów odlotowych o temperaturze około 140°C. W celu odpylenia zgrubnego, gazy odlotowe kieruje się najpierw do pierwszego elektrofiltra, przy czym uzyskuje się około 25 t pyłu. Odpylony zgrubnie gaz odlotowy zawiera na m^3 2,4 g dwutlenku siarki, 0,12 g chlorków i 0,25 g pyłu. Gaz odlotowy podlega obróbce w absorberze rozpylającym 2 w celu usunięcia tlenków siarki i chlorków, przy czym do absorbera w celu obróbki całkowitej ilości gazu odlotowego doprowadza się ogółem 94 t wody z 11 000 kg węglanu sodowego. Następnie gaz odlotowy rozpyla się w elektrofiltrze 6. Oczyszczony gaz odlotowy, opuszczając elektrofiltr przewodem 7, wykazuje temperaturę 75°C i zawiera jeszcze 240 mg dwutlenku siarki, 40 mg chlorku i 40 mg pyłu na m^3.

W adsorberze rozpylającym 2 i elektrofiltrze 6 strąca się ogółem 8,505 kg siarczynu sodowego, 2 396 kg siarczanu sodowego, 327 chlorku sodowego, 1 757 kg węglanu sodowego i 525 kg pyłu jako produktów stałych, które zbiera się w odbieralniku A.

Te produkty stałe ulegają rozpuszczeniu po dodaniu 1 625 kg kwasu siarkowego i przy czym w zbiorniku 16, w celu utlenienia zużywa się ogółem 1 080 kg O_2. W zbiorniku 20 do strącania gipsu do roztworu ze zbiornika 16 dodaje się 11 206 kg chlorku wapnia, przy czym w zbiorniku 16 wytrąca się 14 512 kg gipsu z siarczanu sodowego z oczyszczania gazu odlotowego oraz dodatkowo 2 852 kg gipsu po dodaniu kwasu siarkowego. Przy oddzielaniu gipsu uzyskuje się więc 17 364 kg gipsu, w skład których wchodzi jeszcze 525 kg pyłu, 30 kg rozpuszczalnych soli i około 1500 kg wody.

Przewodem 23 do układu Solvay'a S doprowadza się roztwór, zawierający ogółem 12 138 kg chlorku sodowego. W tym układzie zużytych zostaje 10 380 kg węglanu wapnia, przy czym wytwarza się 11 000 kg węglanu sodowego do ponownego zastosowania w absorberze rozpylającym 2.

Przykład II. Odpylenie i odsiarczenie przeprowadza się jak w przykładzie I, przy czym w odbieralniku A uzyskuje się taką samą ilość produktów stałych. Te produkty stałe ze zbiornika A w sposobie według fig. 2 rozpuszcza się w wodzie, przy czym w zbiorniku 16 stosuje się utlenianie ogółem 1080 kg O_2. W zbiorniku 25 do strącania wapna dodaje się do tego roztworu 1760 kg chlorku wapnia, przy czym strąca się 1585 kg

węglanu wapnia i odprowadza w celu zużycia w układzie Solvay'a S.

W zbiorniku 20 do strącania gipsu do roztworu ze zbiornika 25 dodaje się ponownie 3446 kg chlorku wapnia, przy tym wytrąca się i oddziela 14 512 kg siarczanu wapnia dwuwodnego, jak również 73 kg węglanu wapnia. Przewodem 23 doprowadza się do układu Solvay'a S roztwór o składzie jak w przykładzie I i dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania tlenków siarki z gazów spalinowych, zwłaszcza pochodzących z zakładów energetycznych, przez rozpylanie cieczy oczyszczającej składającej się w przeważającej części z rozpuszczonej wodzie sody i/lub wodorowęglanu sodowego w strefie reakcji, przez którą przepływają gazy spalinowe, **znamienny tym**, że odparowuje się całkowicie wodę z cieczy oczyszczającej, odprowadza się praktycznie pozbawione wody produkty stałe, składające się w co najmniej 75% wagowych z siarczynu sodowego, siarczanu sodowego i chlorku sodowego ze strefy reakcji oraz z filtra, przez który przepłynęły następnie gazy odlotowe, przy czym co najmniej część produktów stałych rozpuszcza się siarczyn utlenia się w zetknięciu z gazem, zawierającym tlen na siarczan, a z roztworem zawierającego siarczan sodowy i chlorek sodowy, odzyskuje się sodę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do strefy reakcji kieruje się gazy odlotowe w temperaturze co najmniej 110°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przynajmniej część produktów stałych, odprowadzonych ze strefy reakcji i/lub filtra, stosuje się ponownie w cieczy oczyszczającej.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed obróbką w strefie reakcji, gazy odlotowe odpyla się zgrubnie.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że o temperaturze co najmniej 65°C odprowadza się ze strefy reakcji.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu, zawierającego siarczan sodowy i chlorek sodowy, dodaje się chlorek wapnia, przy czym wytrąca się i oddziela siarczan wapnia, a z roztworu chlorku sodu wytwarza się sodę sposobem Solvay'a.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu, zawierającego siarczan sodowy, chlorek sodowy i sodę, dla wytrącenia i oddzielenia węglanu wapnia dodaje się najpierw nieco chlorku wapnia, po czym do pozostałej ilości roztworu dodaje się dalszą część chlorku wapnia, przy czym wytrąca się i oddziela siarczan wapnia, a pozostałość roztworu chlorku sodowego przerabia się sposobem Solvay'a dla otrzymania sody.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkty stałe rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarkowym, utrzymując przy tym wartość pH w granicach 5–7, po czym przez roztwór przepuszcza się gaz, zawierający tlen, a następnie do roztworu dodaje się dla wytrącenia i oddzielenia siarczanu wapnia, chlorek wapnia, a pozostałą ilość roztworu chlorku sodowego przerabia się sposobem Solvay'a dla otrzymania sody.

Fig.1

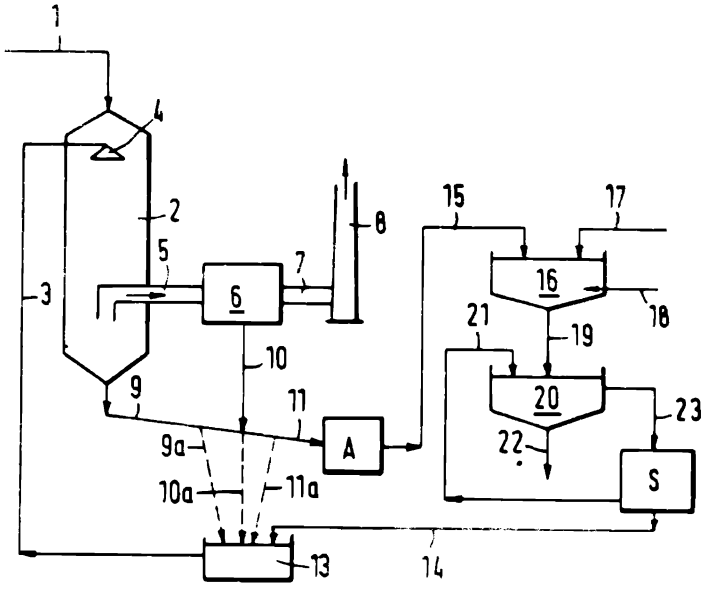
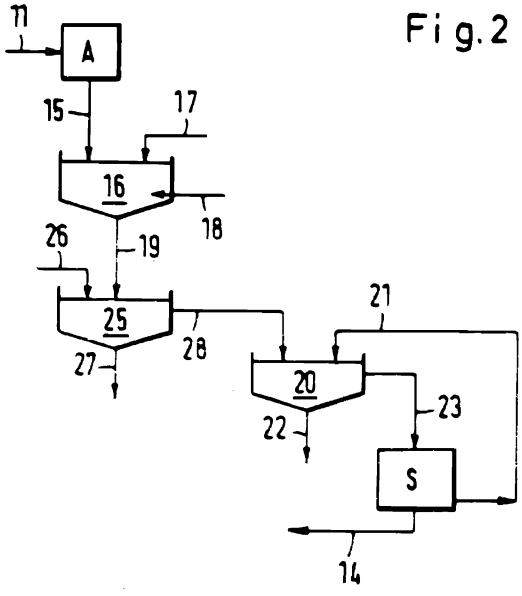

1
4
2
5
6
7
8
3
15
17
16
18
21
19
10
9
11
20
23
9a
A
22
S
10a
11a
13
14

Fig.2


11
A
15
17
16
18
26
19
25
21
27
28
20
23
22
S
14