



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **98-00186**

(22) Data de depozit: **02.08.1996**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2005** BOPI nr. 2/2005

(30) Prioritate:

**11.08.1995 DE 195 29 649.4; 29.05.1996 DE
196 21 492.0**

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. EP 96/03407 02.08.1996

(87) Publicare internațională:

Nr. WO 97/06876 27.02.1997

(73) Titular:

• SOLVAY SODA DEUTSCHLAND GMBH,
HANS BOCKLER ALLEE 20, HANNOVER,
DE

(72) Inventatori:

• BROCKHOFF REINER,
OBERTALSTRASSE 7A, MULHEIM, DE;
• HARTMANN KLAUS, GOLDREGENWEG
46, NEUSS, DE;
• HOLTJE JENS, NEUER WEG NR. 99,
KREFELD, DE;
• KORTE HANS JURGEN,
GEIBELSTRASSE 9, DUSSELDORF, DE

(74) Mandatar:

ROMINVENT S.A. STR. ERMIL
PANGRATTI NR.35, SECTOR 1,
BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:

US 4368070, FR 2114417.

(54) PROCEDU PENTRU PURIFICAREA GAZELOR EVACUATE DE LA CUPTOARE

(57) Rezumat:

Proceduul conform invenției cuprinde injectarea uscată de compus alcalin, constând din carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, hidroxid de sodiu, carbonat de potasiu, bicarbonat de potasiu, singure sau în amestec

în fluxul de gaz evacuat, separarea prafurilor de filtru produse și recircularea acestora într-un proces de topire.

Revendicări: 5



RO 119693 B1

1 Invenția se referă la un procedeu pentru purificarea gazelor evacuate de la cuptoarele
din cadrul instalațiilor de topire, retopire sau combustie, precum și la folosirea prafurilor de filtru
3 rezultate, cu aplicabilitate, mai ales, la producerea sau rafinarea metalelor neferoase.

5 Se cunoaște că substanțele nocive, conținute în gazul brut, se pot îndepărta din gazele
de evacuare, prin adsorbție pe aditivi sau prin reacție chimică cu substanțele de adaus. Gazele
evacuate se eliberează în acest fel de substanțe, cum ar fi prafuri, bioxid de sulf, HCl și/sau HF.

7 Astfel, se cunosc procedee umede, semiumede și uscate, în care se folosesc drept sub-
stanțe de adaus, de exemplu, var stins, hidroxid de calciu sau compuși alcalini.

9 Procedeele enumerate, cunoscute, au dezavantajul că nu îndeplinesc cerințele cu privire
la coeficienții de separare a dioxinelor și furanilor, iar prafurile de filtru, produse, ocupă spații
11 mari de depozitare.

13 La procesele de rafinare a metalelor, metalul, respectiv deșeurile metalice, se alimentează
în instalație, împreună cu substanțele auxiliare, pentru topire, de exemplu, săruri de acoperire,
precum și energie. Din procesul de producție rezultă metalul, zgura, de exemplu, zgura de sare,
15 și gazele de evacuare cu conținut de substanțe nocive și praf.

17 Cantitățile de zguri produse fie se rafinează pentru recuperarea substanțelor utile, fie
se depozitează. Gazele evacuate se purifică, mai întâi, de prafuri, bioxid de sulf, HCl și HF, prin
procedee, în care se utilizează drept substanțe de adsorbție, între altele, var stins sau hidroxid
19 de calciu. Prafurile de filtru produse se depozitează.

21 Pentru producerea de aliaje de turnare pe bază de aluminiu se utilizează diverse tipuri
de cuptoare, care se încălzesc electric sau cu combustibil gazos sau păcură, cel mai utilizat
fiind cuptorul rotativ cu tambur. El este adecvat, mai ales, pentru topirea deșeurilor de aluminiu
23 impurificate, a șpanului și a altor materiale în bucăți mici, dar mai ales pentru materiale cu ran-
dament scăzut în substanță utilă.

25 Topirea deșeurilor de aluminiu (deșeurile metalice de aluminiu, șpan de aluminiu, zguri
de aluminiu etc.) în cuptorul rotativ cu tambur are loc, de regulă, sub un strat continuu de sare.
27 Sarea are rolul de a inhiba oxidarea aluminiului, legarea impurităților nemetalice din șarjă cu
conținut de metal și ușurarea separării straturilor de oxid de metalul de bază. Sarea din care
29 se formează stratul de acoperire continuu constă din circa 70% NaCl, circa 30% KCl și circa
5% fluxuri de topire. Temperaturile de proces se află între 600 și 900°C, în funcție de aliaj.
31 Drept surse de energie, se utilizează combustibili fosili.

33 La temperaturile atinse în timpul procesului de topire, se vaporizează, pe lângă NaCl
și KCl și aluminiul sub formă de $AlCl_3$ și AlF_3 , ultimii fiind descompuși în curentul de gaze eva-
cuate la HCl și HF. Pe lângă aceste componente acide, curentul de gaze evacuate mai conține
35 și SO_2 compoziția substanțelor conținute în curentul de gaze evacuate putând varia în funcție
de materialele care se topesc și de mediul de încălzire. În gazul de evacuare, mai sunt con-
ținute cloruri sublimabile de metale alcaline și fluoruri de metale alcaline, oxid de aluminiu și can-
37 tități reduse de metale grele, aluminiu sub formă metalică, precum și carbon liber și legat orga-
nic, între altele sub formă de dibenzodioxine și dibenzofurani (PCDD/F). Atât gazul evacuat,
39 cât și zgura de sare produsă trebuie separate de substanțele nocive. Se cunosc soluții tehnolo-
gice pentru prelucrarea zgurii de sare. De exemplu, zgura de sare poate fi prelucrată conform
41 procedurii de dizolvare, în așa fel încât amestecul de sare, purificat, să poată fi folosit, din
43 nou, ca sare de acoperire în cuptorul rotativ cu tambur.

45 Sedimentele insolubile, rămase după aplicarea procedurii de dizolvare (reziduu de alu-
mină), se prelucrează mai departe.

47 Gazele evacuate, care conțin componente dăunătoare mediului înconjurător, se elibe-
rează, în prezent, de componentele nedorite în sisteme de purificare a gazelor evacuate.

RO 119693 B1

În mod obișnuit, gazele evacuate se tratează prin procedeul uscat, la circa 100 până la 350°C, cu Ca(OH) ₂ ca agent adsorbant, în care clorul liber, HCl, HF și SO ₂ reacționează, formând CaCl ₂ , CaF ₂ și CaSO ₄ . Dioxinele și furanii se leagă prin adsorbție.	1 3
După răcirea amestecului de gaz-praf, la circa 90 până la 200°C, are loc separarea prafului în filtre cu țesătură. Până acum, era obișnuit să se depună praful. Din punct de vedere economic și ecologic, trebuie să se realizeze prelucrarea acestor prafuri de filtru, care se produc într-o cantitate de circa 20 până la 70 kg/t de aluminiu secundar.	5 7
Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este elaborarea unui procedeu eficient pentru scăderea conținutului în dioxină și furan din gazele evacuate, mai ales, din fluidul de gaz evacuat, produs în instalațiile de preparare a metalelor neferoase, cu purificarea optimă, concomitentă, a gazelor evacuate.	9 11
Procedeul de purificare a gazelor evacuate de la cuptoare, din cadrul instalațiilor de topire, retopire sau combustie, conform invenției, elimină dezavantajele menționate, prin aceea că acesta cuprinde	13
a) injectarea uscată de compus alcalin, constând din carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, hidroxid de sodiu, carbonat de potasiu, bicarbonat de potasiu, ca atare sau în amestec în fluxul de gaz;	15 17
b) separarea prafulor de filtru produse;	
c) recircularea prafulor de filtru într-un proces de topire.	19
Conform invenției, se injectează, în plus, față de compusul alcalin, cărbune activ și/ sau cocs de cuptor cu vatră, în raport cărbune activ și/sau cocs de cuptor cu vatră de 1...6% în greutate față de cantitatea totală introdusă.	21
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	23
- se realizează, suplimentar, micșorarea conținutului de dioxină și furani prin etapa de recirculare a prafulor de filtru în cuptor	25
- se utilizează cantități reduse de aditiv pentru purificarea gazelor;	
- se pot folosi compuși alcalini, rezultați în alte procese;	27
- prin folosirea ca aditiv a carbonatului acid de sodiu, se reduce cantitatea de praf de filtru rezultat;	29
- prin utilizarea prafului de filtru, ca sare de acoperire, se pot micșora cantitățile folosite de sare proaspătă și se pot reduce cantitățile în dioxine și furani din gazul brut;	31
- se elimină depozitarea pe haldă a substanțelor reziduale.	
Procedeul de purificare a gazelor evacuate de la cuptoare, din cadrul instalațiilor de topire, retopire sau combustie, prin reducerea conținutului de dioxină și furan, constă din aceea că se introduce în gazul evacuat cel puțin un compus alcalin, eventual, în prezență de cărbune activ și/sau cocs de cuptor cu vatră și praful de filtru produs se recirculă în procesul de topire sau combustie. Drept compus alcalin, se utilizează carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, hidroxid de sodiu, carbonat de potasiu, hidroxid de potasiu, bicarbonat de potasiu, singure sau în amestec. La folosirea de amestecuri tehnice, se pot accepta impurități, de exemplu, de compuși de metale alcaline pământoase, în intervalul de până la 5%, fără ca principiul invenției să fie prejudiciat. Cărbunele activ și/sau cocsul de cuptor cu vatră se pot introduce fie separat, fie în amestec cu compusul alcalin, în curentul de gaze evacuate.	33 35 37 39 41
Mai este posibil, să se desprăfuiască, în mod preliminar, gazul evacuat înainte de tratamentul cu compusul alcalin.	43
Într-o variantă preferată, se injectează uscat, prin duze, bicarbonat de sodiu, care are o granulație medie de 1 până la 100 μm, de preferință 5 până la 40 μm, mai ales 10 până la 35 μm, într-un reactor sau într-un canal de gaze arse, de preferință, în sens opus direcției	45 47

1 curentului de gaze evacuate, și se amestecă cu gazele de fum. Timpul de staționare în gazul
de ardere (fără timpul de staționare în filtru) este de cel puțin 0,5 s, de preferință, mai mult de
3 2 s. În acest timp, are loc reacția substanțelor dăunătoare, de exemplu, prin formarea de NaCl,
NaF și Na₂SO₄.

5 Într-o altă formă de realizare, s-a folosit bicarbonat de sodiu de calitate tehnică, care a
prezentat următoarea compoziției:

7	Conținut	peste	99,0%
	Clorură		0,01%
9	Calciu	sub	0,02%
	Pierdere la uscare	sub	0,1%.

11 Prin adaus de cărbune activ și/sau cocs de cuptor cu vatră, se poate îmbunătăți eficaci-
tatea compusului alcalin. Se adsorb, mai ales, dioxinele și furanii.

13 Se consideră că dioxinele și furanii se formează în cuptorul cu tambur, la producerea
de aluminiu secundar, pe baza temperaturii existente în cuptor. Cea mai mare parte este conți-
nută în gazul brut și ajunge prin purificarea gazului ars în prafurile de filtru. În zgura de sare,
15 se determină, de exemplu, o cantitate de circa 5 ng/kg, dar în praful de filtru o cantitate de circa
17 8 μg/kg. Gazul purificat evacuat prin coș conține, în comparație cu gazul brut, cantități foarte
19 mici de dioxine și furani. Se presupune că, prin recircularea prafurilor de filtru cu conținut de di-
oxină și furan, conținutul de dioxină și furan în gazul brut, respectiv în zgura de sare, va rămâne
21 același sau se mărește, cel puțin nu se va micșora. S-a regăsit, în mod surprinzător, că dimpo-
trivă, prin recircularea reziduurilor de la filtru în cuptorul cu tambur, formarea de dioxină și furan
în cuptorul cu tambur se micșorează. Cu atât mai mult, după purificarea gazului brut cu com-
23 pusul alcalin al reziduurilor din filtru, rezultă o micșorare a conținutului de dioxină și furan cu
circa o jumătate din valoarea inițială.

25 Într-o formă de realizare preferată, a procedeuului, se folosește, pentru purificarea gazu-
lui de fum, un amestec de compus alcalin și 1 până la 6 % în greutate (față de cantitatea totală
27 utilizată), de preferință 4 % în greutate, cărbune activ și/sau cocs de cuptor cu vatră.

29 Ca ordin de mărime, orientativ, pentru cantitatea de aditiv adăugat, se alege, în mod
obișnuit, concentrația de HCl în gazul purificat. HCl este substanța nocivă principală, care se
separă cu bicarbonatul de sodiu. Pe baza variațiilor care apar în exploatare, ale valorilor pentru
31 gazul brut, nu se poate stabili precis cantitatea necesară de aditiv. Cantitatea reală folosită de
aditiv se orientează deci în funcție de cantitatea reală de substanță dăunătoare, care trebuie
33 separată. Astfel, de exemplu, pe tona de aluminiu, se folosesc circa 8 până la 12 kg de aditiv.

35 O cantitate optimizată de aditiv este importantă, mai ales, din punctul de vedere al recir-
culării prafului de filtru în topitura de aluminiu. Carbonatul acid de sodiu nereacționat cu sub-
stanțele dăunătoare se descompune, formând carbonat de sodiu. O proporție excesiv de mare
37 de carbonat de sodiu în sarea de acoperire poate să ducă în cadrul procesului de topire la pier-
deri în aluminiu. Din motive economice, trebuie însă să se mențină pierderile în aluminiu la
39 minimum.

41 Temperatura minimă de reacție pentru purificarea gazelor arse este de circa 70 până
la circa 500°C, de preferință între 90 și 280°C.

43 Curentul de gaze, care conține produsele de reacție, de exemplu clorura de sodiu, sul-
fatul de sodiu și carbonatul de sodiu, trece, de exemplu, printr-un filtru cu țesătură, în care sub-
stanțele solide sunt separate. Praful de filtru, separat din purificarea gazelor de fum, conține
45 în cea mai mare parte NaCl, precum și cantități mici, de exemplu, sulfat de sodiu, fluorură de
sodiu și componente de aditiv nereacționate cu substanțele dăunătoare.

RO 119693 B1

Pe baza compoziției substanțelor solide, acestea se amestecă cu sarea de acoperire, într-un raport de circa 1...5 până la 1...15 și se recirculă în cuptorul rotativ cu tambur. Prin această posibilitate de utilizare a prafului de filtru, ca sare de acoperire, se pot micșora cantitățile folosite de sare proaspătă și se pot reduce cantitățile în dioxine și furani din gazul brut și nu mai este necesară depunerea pe haldă a substanțelor reziduale .	1 3 5
Pe baza valorilor obținute, se poate concluziona că, prin conducerea reacției în cuptorul de topire, pe de-o parte, se descompun dioxinele și furanii, care sunt conținuți în reziduurile purificării gazelor de fum. Apoi, praful de filtru recirculat are ca efect o inhibare a formării și/sau o descompunere a dioxinelor și furanilor deja formați.	7 9
Astfel este posibil să se micșoreze conținutul în dioxine și furani în gazul brut de la instalații de topire și combustie prin recircularea prafului de filtru în cuptor.	11
Un alt aspect pozitiv, în comparație cu hidroxid de calciu ca aditiv pentru purificarea gazului de ardere, este micșorarea cantității necesare de aditiv. Astfel sunt necesare numai circa 30 până la 60% în greutate din cantitățile de aditiv utilizate în mod uzual.	13
Un alt avantaj al procedurii conform invenției este posibilitatea de utilizare a compușilor alcalini, formați în alte procese, de exemplu, utilizarea compușilor de sodiu ca purtători de sodiu sau ca substanțe de adăos pentru diferite procedee.	15 17
Tot în sensul invenției, este purificarea gazelor evacuate din alte procese de producție, de exemplu, din instalații de combustie, în mod analog cu procedeul descris mai sus, prin injectarea uscată, de exemplu, a carbonatului acid de sodiu, eventual în prezența cărbunelui activ și/sau cocsului de cuptor cu vatră și să se folosească compușii de sodiu solizi formați ca sare de acoperire pentru prepararea metalelor neferoase, de exemplu, pentru prepararea deșeurilor de aluminiu.	19 21 23
Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a procedurii, conform invenției.	
Într-un proces de șarjare, se topesc în diferite cuptoare cu tambur 100 t aluminiu secundar pe zi. Procesul de topire are loc sub un strat de sare, care este format din circa 70% în greutate colorură de sodiu (NaCl), circa 30 % în greutate clorură de sodiu (KCl) și circa 5% flux de topire. Cantitatea folosită din acest amestec de sare este de circa 80 t pe zi.	25 27
În procesul de topire, se formează circa 70.000 Nm ³ /h gaze evacuate, care prezintă următoarele conținuturi de substanțe nocive:	29
cca 3 g/Nm ³ praf,	31
cca 150 mg/Nm ³ HCl	
cca 50 mg/Nm ³ SO ₂	33
cca 20 mg/Nm ³ HF și	
cca 15 ng TE/Nm ³ dioxine și furani.	35
Temperatura gazului evacuat la intrarea în procesul de purificare a gazelor de fum este de circa 230°C.	37
Cu ajutorul aerului de transport, se injectează prin duze circa 45 kg/oră bicarbonat de sodiu cu un diametru mediu al particulelor de 25 μm și circa 2 kg/oră cocs de cuptor cu vatră în gazul de ardere. Gazul de ardere trece apoi printr-un reactor de contact cu un timp de staționare de circa 0,5 sec. Apoi gazul de ardere este răcit într-un răcitor la circa 100°C, înainte ca particulele solide să fie separate într-un filtru cu țesătură Gazul de ardere, care părăsește filtrul cu țesătură, prezintă următoarele concentrații în substanțe nocive:	39 41 43
cca 5 mg/Nm ³ praf,	
cca 25 mg/Nm ³ HCl,	45
cca 10 mg/Nm ³ SO ₂ , și	
cca 0,1 ng TE/Nm ³ dioxine și furani.	47

RO 119693 B1

1 Din filtrul cu țesătură, rezultă circa 185 kg/h din procesul de topire și circa 32 kg/h
3 produse din purificarea gazului de ardere. Produsele din purificarea gazului de fum se compun
din:

- cca 45% în greutate. NaCl,
- cca 19% în greutate. Na₂SO₄,
- cca 8% în greutate. NaF,
- cca 22% în greutate. Na₂CO₃,
- cca 6% în greutate. cocs de cuptor cu vatră.

9 Aceste substanțe solide din filtrul cu țesătură se amestecă cu sarea pentru stratul acoperitor de sare și se recirculă în cuptoarele de topire individuale. Prin recircularea substanțelor
11 solide din filtrul de țesătură în procesul de topire nu rezultă nici o mărire a concentrațiilor de
substanțe dăunătoare în gazul brut, ci o micșorare a conținutului de dioxină și furan.

13 Datorită faptului că cea mai mare parte din conținutul de dioxine și furani a fost separată
în instalația de purificare a gazului de ardere, s-au cercetat prafurile de filtru, în ceea ce privește
15 concentrațiile în dioxine și furani.

17 Pentru comparație, sunt indicate valori, care rezultă din modul de lucru cu hidroxid de
calciu, precum și fără recircularea prafului de filtru.

Aditiv	Dioxine și furani în praful de filtru, g/zi	Cantitatea totală de praful de filtru kg/zi
Hidroxid de calciu + 3% cărbune activ	0,051	6200
Carbonat acid de sodiu +4% cocs de cuptor cu vatră (fără recircularea prafului de filtru)	0,052	4700
Carbonat acid de sodiu + 4% cocs de cuptor cu vatră (cu recircularea prafului de filtru)	0,025	4700

29 Valorile indicate demonstrează, în mod clar, avantajele față de metoda tradițională de
purificare a gazelor de ardere cu hidroxid de calciu. Astfel, pe de o parte, pe baza recirculării,
31 dioxinele și furanii din praful de filtru rezultat sunt în cantitate mai mică, pe de altă parte, se micșorează și cantitatea de praful de filtru, rezultat prin folosirea carbonatului acid de sodiu ca aditiv.

Revendicări

35 1. Procedeu pentru purificarea gazelor evacuate de la cuptoarele instalațiilor de topire,
37 retopire sau combustie, prin micșorarea conținutului de dioxină și furan, din fluxul de gaz evacuat, **caracterizat prin aceea că acesta cuprinde:**

39 a) injectarea uscată de compus alcalin, constând din carbonat de sodiu, bicarbonat de
sodiu, hidroxid de sodiu, carbonat de potasiu, bicarbonat de potasiu, singure sau în amestec
41 în fluxul de gaz evacuat

b) separarea prafulor de filtru, produse,

43 c) recircularea prafulor de filtru, într-un proces de topire.

RO 119693 B1

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, compusul alcalin este injectat cu o granulație medie de 1...100 μm , de preferință 5...40 μm . 1
3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că se injectează**, în plus, față de compusul alcalin cărbune activ și/ sau cocs de cuptor cu vatră, într-un raport cărbune activ și/sau cocs de cuptor cu vatră, de 1...6% în greutate față de cantitatea totală introdusă. 3
5
4. Procedeu conform revendicărilor 1...3, **caracterizat prin aceea că**, cărbunele activ și/sau cocsul de cuptor cu vatră se injectează separat sau în amestec cu compusul alcalin. 7
5. Procedeu conform revendicărilor 1...4, **caracterizat prin aceea că** prafurile de filtru se recirculă într-un cuptor pentru topirea deșeurilor de aluminiu. 9

