

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

208 509 B

(21) A bejelentés száma: 751/87
(22) A bejelentés napja: 1987. 02. 26.
(30) Elsőbbségi adatok:
835 842 1986. 03. 03. US
899 806 1986. 08. 22. US

(51) Int. Cl.⁵

C 01 B 17/60
B 01 D 53/14

(40) A közzététel napja: 1988. 11. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 11. 29. SZKV 93/11

(72) Feltaláló:

jr. Rukovena, Frank, Tallmagde, Ohio (US)

(73) Szabadalmas:

Norton Co., Worcester, Massachusetts (US)

(74) Képviselő:

S.B.G. és K. Ügyvédi és Szabadalmi Iroda,
Budapest

(54)

Eljárás SO₂ eltávolítására gázáramokból

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás kén-dioxidnak gázáramból való eltávolítására, melynek során a gázáramot egy töltött torony alján vezetnek be, és a torony tetején vizes szulfit-oldatot vezetnek be; a kén-dioxid mentesített gázt a torony tetején, a biszulfid-oldatot pedig a torony alján vezetik el.

A találmány lényege, hogy a kén-dioxid mentesítést a toronyban való egyetlen átvezetéssel végzik oly módon, hogy a vizes szulfit-oldatot egy szóró típusú vagy tál típusú adagolóval $0,35-7,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2)$ sebességgel vezetik be.

A találmány tárgya javított folyadék/gáz érintkezési eljárás, kén-dioxidnak folyadékokban való adszorbeálásra, illetve folyadékokkal való reagáltatására. Pontosabban, a találmány tárgya eljárás kén-dioxidnak gáz-áramból való eltávolítására, melynek során a gáz-áramot egy töltött torony alján vezetjük be, és a torony tetejére vizes szulfid-oldatot vezetünk be; a kén-dioxid mentesített gázt a torony tetején, a vizes oldatot pedig a torony alján vezetjük el.

A találmány különösen a 3 971 844 sz. USA szabadalmi leírás szerinti, a továbbiakban „Wellman–Lord” eljárásnak nevezett megoldásban alkalmazható kén-dioxidnak fűtött gázokból vizes szulfid-oldattal való eltávolítására; különösen hőerőművek fűtőgázjaiból való eltávolítására vonatkozik. Az eljárás alkalmazható kohók, kénsavgyárak fűtött gázainál vagy egyéb kén-dioxid-tartalmú gázoknál is.

A vizes folyadék/gáz érintkezési berendezést alkalmazó eljárások, például a Wellman–Lord eljárás szerint kén-dioxidnak fűtőgázokból való eltávolítására vizes alkálifém-szulfid-oldatot (általában nátrium-szulfidot) használnak, amely oldat kémiai reakcióba lép az abszorpciós toronyban a kén-dioxiddal, és kén-biszulfidot képez. Az eljárásban a biszulfidot külön lépésben szulfidra regenerálják, és a kén-dioxidot kinyerik, ezt komprimálják, és kénsavvá vagy elemi kénné alakítják. Széntüzelésű üzemekből származó fűtőgázok esetén külön elválasztó egységet építenek be a szálló hamu és a kloridok eltávolítására.

A nagy költségek és az abszorberben létrejövő nyomásesés következtében fellépő magas energiaszükséglet miatt a regeneráló Wellman–Lord eljárásban a fűtőgázok regenerálását nem tartalmazó kénmentesítési eljárást alkalmaznak szívesebben, annak ellenére, hogy az ebben az eljárásban keletkező szilárd hulladékoknak az elhelyezése nagy problémát jelent.

Az ilyen célokra eddig alkalmazott eljárások tehát rendszerint külön regeneráló berendezést alkalmaznak arra, hogy a biszulfidos folyadékot visszaalakítsák szulfidra, és ezt a regenerált folyadékot visszavezessék a torony tetejére. Ezt a gyakorlatot már régóta követik. Hivatkozunk itt például az 1 557 295 sz. brit szabadalmi leírásra is, továbbá számos egyéb megoldás ugyan-csak nyilvánvalóan igényli ezt a regenerálási műveletet.

A hagyományos berendezéseknél nem lenne kézenfekvő igen kicsi áramlási sebesség alkalmazása, mert ez esetben a torony töltete nem nedvesedne eléggé ahhoz, hogy hatásos érintkezést hozzon létre a folyadék és a kioldandó komponenseket tartalmazó gáz között.

A továbbiakban hivatkozunk Perry Chemical Engineering Hand Book (Sixth Edition) című művének 18–33. oldalán látható 18–58 számú ábrákra, melyek azt mutatják, hogyha az áramlási sebesség $3,5 \times 10^{-3}$ -ról $0,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2)$ -re csökken, ez a hatásosan nedvesített felület nagyságában körülbelül 62%-os veszteséget okoz. Ebből arra lehetne következtetni, hogy az áramlási sebességet nem érdemes $0,35 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2)$ -re csökkenteni.

Az említett mű 14–21. oldalán szereplő Sherwood–Pigford egyenlet alapján szintén a hatékonyság 4,57-szeres csökkenését kapjuk a torony magasságában kifejezve (az egyenlet többek között kén-dioxidnak nátrium-hidroxidban történő elnyelésére vonatkozik):

$$H_G = 1,01 G^{0,31} / L^{0,33}, \text{ ahol}$$

H_G = a gázabszorpciós torony magassága (láb),

G = a gáz sebessége [(font/(óra×láb))] és

L = a folyadék sebessége [(font/(óra×láb))].

10 Ha G állandó marad,

$$L_1 = 0,05 \text{ [(font/(óra×láb))] = } 3,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2) \text{ és}$$

$$L_2 = 5,0 \text{ [(font/(óra×láb))] = } 3,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2),$$

akkor

15

$$\frac{H_{G1}}{H_{G2}} = \left[\frac{L_2}{L_1} \right]^{0,33} = \left[\frac{5,0}{0,05} \right]^{0,33} = 4,57$$

ahol

20 H_{G1} = a torony magassága L_1 és

H_{G2} = a torony magassága L_2 folyadék-sebesség esetén.

Tehát az egyenlet eredménye azt mutatja, hogy a folyadék kisebb áramlási sebessége esetén 4,57-szer több töltetet kell alkalmazni, mint a nagyobb sebességnél. Ez azonban tapasztalataink szerint nem így van. Viszont az elfogadott elmélet senkit sem ösztönöz arra, hogy kipróbálja az egyszeri átvezetést egy olyan ágyon, mely ugyanolyan vagy alig nagyobb térfogatú töltetet tartalmaz, mint a többszörös recirkulációs módszerrel alkalmazott ágyak, és ugyanakkor csökkenti a nyomásesést és a beruházási költségeket.

Ez utóbbiak igen fontosak az üzemeltető számára, aki a teljes üzemi költség 10–15%-át megtakaríthatja, a nyomásesés pedig a felhasználó szempontjából fontos.

A hivatkozott ismert megoldások minden olyan esetben recirkulációt alkalmaznak, ahol a – például kazánból távozó – nagy mennyiségű fűtőgáz igen kevés szén-dioxidot tartalmaz, mert ilyen esetekben a szulfid-oldat egységnyi felületére számított folyadékáramlási sebesség olyan kicsi, hogy az abszorpciót visszavezetés nélkül mindeddig megoldhatatlannak tartották.

A jelen találmány szerint ezt a problémát speciális adagolóval oldottuk meg.

45 A találmány tehát javított abszorpciós eljárásra, különösen a Wellman–Lord adszorpciós eljárás javítására vonatkozik úgy, hogy a költségeket és a nemkívánatos energiafelhasználást csökkentjük, és így a regenerálást is magában foglaló eljárást gazdaságosabbá tesszük, ennek következtében elkerüljük a regenerálást nem alkalmazó eljárásnál keletkező szilárd hulladékokkal kapcsolatos problémákat is.

A találmány szerinti eljárás során tehát kén-dioxidot gázáramból eltávolítunk, melynek során a gáz-áramot egy töltött torony alján vezetjük be és a torony tetején vizes szulfid-oldatot vezetünk be; a kén-dioxid mentesített gázt a torony tetején, a biszulfid oldatot pedig a torony alján vezetjük el. Meglepő módon azt találtuk, hogy célunkat úgy érhetjük el, ha a kén-dioxid mentesítést a toronyban való egyetlen

átvezetéssel végezzük oly módon, hogy a vizes szulfít-oldatot egy szóró típusú vagy tál típusú adagolóval $0,35 \times 7,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2)$ sebességgel vezetjük be.

Előnyösen időegység alatt annyi folyadékot vezetünk be, melynek szulfít-tartalma legalább azonos az időegység alatt bevezetett gáz kén-dioxid tartalmával.

Vizes szulfít-oldatként előnyösen alkálifém-szulfít-oldatot használunk, és annak szétosztására célszerűen szóró típusú vagy tál típusú adagolót alkalmazunk, és az adagoló ideális esetben hidrophil felületű, amelyről a folyadék a töltetre folyik.

A folyadék szétosztására kedvező fogatosítási módnál hidrophil felülettel rendelkező csepegtető csapot használunk és a folyadékot már eredetileg is nedves felületre adagoljuk.

A folyadék betáplálási sebessége a fent megadott intervallumon belül $0,68-6,79 \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2)$, még kedvezőbben $1,36-2,04 \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2)$ lehet.

A találmány szerinti megoldást közelebbről az ábrák segítségével szemléltetjük.

Az 1. ábra a (10) abszorpciós oszlopot mutatja sematikusán, az ábrán látható a (11) folyadékelosztó, az adott esetben szükséges (12) töltetreggázító egység, a (13) töltet-tartó egység és a kívánt esetben alkalmazott (14) szokásos gázelosztó és folyadékösszegyűjtő egység, a folyadék- és gázbevezetésekkel, illetve -kivezetésekkel együtt.

A 2. ábra az előnyös folyadékelosztó „robbantott” nézetét mutatja, amelybe a betáplálás a (20) résznél történik, tartalmazza az ábra ezenkívül a (21) közbenső elemet és a (22) áramlásvezetőt. A (22) áramlásvezetőhöz a (23) csepegtető csapok vagy rudak csatlakoznak, amelyek a sematikusán ábrázolt (24) szomszédos töltetben végződnek.

A 2. ábra az előnyös elosztó részeinek sematikus bordamenti metszetét mutatja.

A 3. ábra a 2. ábrán bemutatott egység sematikus oldalnézetét mutatja.

A 4. ábrán a 2. ábrán bemutatott hasonló egység „robbantott” sematikus oldalnézetét mutatjuk be, ahol a (21) közbenső elemet a (25) távtartóval helyettesítettük.

Az 5. ábra a (21) közbenső elem egy részének nagyított keresztmetszeti nézete.

Rendkívül alacsony áramlási sebességű folyadék-beadagolás és nagy teljesítményű, rendszertelenül betöltött töltet alkalmazása esetén a találmány szerinti eljárásban az abszorpciós lépés egyetlen, viszonylag rövid töltetű, kis nyomásesésű oszlopban megvalósítható anélkül, hogy a regenerálás előtt az abszorbens-oldatot vissza kellene vezetni.

A torony tetején a folyadékot $0,35-7,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2)$, előnyösen $1,36-1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2)$ sebességgel vezetjük be. Csak friss abszorbens-oldatot alkalmazunk, visszavezetés nélkül. Az említett alacsony áramlási sebesség alkalmazása mellett a torony töltetét úgy választjuk meg, hogy működése megfeleljen az alacsony áramlási sebességnek.

Megfelelő például, ha először a cseppeket egyesítjük, majd szétválasztjuk, nem pedig a nedvesített töltetfelületre visszük fel a folyadékot. Megfelelő, nagy pórustér-fogatú töltetet ismertet a 4511 519 számú amerikai egye-

sült államokbeli szabadalmi leírás. A töltetben nagyszámú csepegő pont van, viszonylag nagy a töltet fajlagos felülete, de viszonylag nagy a nem egy egyenesben lévő, egymással kölcsönhatásban lévő élek hossza.

Mivel a találmány szerint a folyadék áramlási sebessége fele vagy $1/10$ -e a szokásos, Wellman-Lord eljárás szerint, tányéros oszlopokban vagy több, töltettel rendelkező csepegtető tálcával ellátott oszlopokban alkalmazott folyadéktartózkodási időnek, a szulfitnak szulfattá való oxidálódásának problémáját $50-90\%$ -kal lehet csökkenteni. Ez azért fontos, mert a szulfát csökkenti a folyadék abszorpciós képességét, amit ezért el kell távolítani a regenerálási eljárásból és ez további költségeket eredményez. Emellett a szulfátsók szilárd hulladékot képviselnek, amelyeket valamilyen környezetszennyező módon kell eltávolítani.

A folyadéknak a kis áramlási sebességnek megfelelően a töltetre való jutására a nagyobb átmérőjű toronyokban célszerűen az alacsony áramlási sebességekre készített szóró-típusú adagolók használhatók az alacsonyabb költségek miatt. A kevésbé hatásos adagolási eljárások alkalmazása magasabb költségeket és a mélyebb ágyakban nyomásesést eredményez.

Ha fémből (rozsdamentes acélból) készült tál típusú adagolót alkalmazunk, akkor annak a folyadékot továbbító tálon kívüli részét hidrophil mikropórusú bevonattal kell ellátni, aminek következtében az említett felületen a folyadékáram a nehézségi erő hatására filmet alkot. A bevonattal ellátott csepegtető csapoknak úgy kell elhelyezkedniük, hogy közel legyenek vagy érintkezzenek a töltet (vagy ha használunk, a töltetreggázító) felületével. A távol-ságnak nem szabad nagyobbak lennie, mint a bevitt folyadékcseppek átmérője, mivel ellenkező esetben az ellenáramban áramló gáz magával viszi a folyadékot. Az ilyen elrendezéssel maximális hatékonyság érhető el, és nincs szükség az abszorber kimeneténél páramentesítőre.

A következő példákban a 4511 519 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás 7-10. ábrája szerinti töltőelemet alkalmazzuk, ennek átmérője $8,9-10^{-2} \text{ m}^2$, tengelyirányú hossza $3,2 \times 10^{-2} \text{ m}^2$. A töltet mennyisége $22,86 \times 10^{-1} \text{ m}$. A 3937 769 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerinti folyadékadagolót használjuk, ez $3,048 \times 10^{-1} \text{ m}$ -enként 9 db csepegtető csapot tartalmaz. Az adagoló szerkezet üzemelő felületét a 4467 070 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerinti gyantatextszel szemben ellenálló hidrophil bevonattal vonjuk be. Az adagoló a 2., 3. és 5. ábrán 21 számmal jelölt, mélyedésekkel ellátott, perforált lemezzel is rendelkezik. A mélyedések váltakozva fordulnak elő mindkét oldalon. Az 5. ábrán 50 számmal jelölt mélyedések $4,7 \text{ mm}$ távolságra vannak egymástól a $30,32 \times 10^{-5} \text{ m}$ méretű acéllemezen és a folyadék eloszlását javítják. A torony átmérője $0,75 \text{ m}$.

A folyadék összetétele a következő:

	tömeg%
Na_2SO_3	17,4
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	2,9
Na_2SO_4	6,0
H_2O	73,7

Az eredményeket az I. táblázat mutatja.

I. táblázat

A folyamat száma	A folyadék áramlási sebessége $m^3/(s \times m^2)$	A gáz áramlási sebessége $PA \times s$	SO ₂ -gáz ppm	
			Bemennyiség	Kimenet
1	$0,98 \times 10^{-4}$	$3118,7 \times 10^5$	717,2	160
2	$0,96 \times 10^{-4}$	$5804,3 \times 10^5$	711,7	220
3	$1,06 \times 10^{-4}$	$6064,7 \times 10^5$	944,5	510
4	$2,12 \times 10^{-4}$	$6246,6 \times 10^5$	1402,1	400
5	$1,06 \times 10^{-4}$	$3378,2 \times 10^5$	1065,7	600
6	$2,32 \times 10^{-4}$	5988×10^5	676,0	80

A II. táblázat folyamatonként mutatja be a nyomásesést és a tömegátviteli együtthatót. A legnagyobb tömegátviteli együtthatót azokban az eljárásokban kaptuk, amelyeknél a gázsebesség olyan volt, hogy a torony a terhelési zónában üzemelt. Ez azt jelenti, hogy a gázsebesség elég nagy volt ahhoz, hogy nagyobb mennyiségű folyadékot vegyen fel a torony, így a folyadék által elfoglalt nagyobb tér következtében nagyobb a nyomásesés és a folyadék/gáz érintkezés.

II. táblázat

A folyamat száma	Nyomásesés Pa/m	Tömegátviteli együttható K_{Ga} $kg \times m^3 / (s \times m^3 \times Pa)$
1	0,857	62×10^{-8}
2	3,166	$102,3 \times 10^{-8}$
3	7,73	$71,77 \times 10^{-8}$
4	3,5	$130,57 \times 10^{-8}$
5	0,92	$31,48 \times 10^{-8}$
6	3,76	$182,4 \times 10^{-8}$

Az egyetlen töltött ágy alkalmazásával nagymértékben csökkenthetők az abszorber költségei a Wellman-Lord eljárásban alkalmazott berendezéshez képest. Az egyetlen töltött ágy alkalmazása az üzemelési költségeket is csökkenti, elsődlegesen a gáznak az abszorberben való keresztülfúvatáshoz szükséges befűvő berendezés működtetéséhez felhasznált energia csökkentése révén, másrészt a jelenleg még alkalmazott folyadékviszacsirkuláltató szivattyúk kiküszöbölése útján. A töltött ágyban az előzőekben említett energiamegtakarítás céljából nagy hatásfokú töltetet alkalmazunk, amellyel minimális ágyhosszúságnál elérhető a szükséges tömegátviteli hatásosság és az a nyomásesés, amellyel energiamegtakarítás lehetséges.

Költség- és energiamegtakarítást az előzőekben leírt optimális működtéstől eltérő körülmények között is elérhetünk a találmány szerinti elrendezéssel. Ez azt jelenti, hogy az abszorpciós eljárás előtti szivattyúszekciónak egyetlen töltött ágygal való helyettesítése helyett egyesíthetjük a szivattyúkat két vagy három szekcióba. Ezek a szekciók még alkalmazhatók a folyadék visszacsirkuláltatására és így elérhető nagy áramlási sebesség, de a nyomásesés bizonyos mérték-

ben csökken. Ebben az esetben az energiamegtakarítás néhány csepegtető tálcák kiküszöböléséből adódik. A csepegtető tálcák kiküszöbölésével anyagi költségek is megtakaríthatók, mivel a csepegtető tálcák rozsdamentes acélból készülnek és ez rendkívül drága.

Egyéb, részben egyszerűsített elrendezés is használható. Ebben az esetben két ágyat használunk. A felső szekció töltött szekció, amelyben az egyszerűsített regenerált abszorpciós folyadék alacsony sebességgel áramlik. Így a távozó gázban a lehető legalacsonyabb a kén-dioxid-koncentráció, mivel a regenerált oldatban alacsony a kén-dioxid-gőz nyomása. Az alsó ágyban a folyadékot nagyobb áramlási sebességgel cirkuláltatjuk, ezáltal a folyadék jobban eloszlik és így a száraz részekben fellépő sókiválási problémák kiküszöbölhetők.

A leírtaknak megfelelően az egyetlen ágy, szivattyú nélkül, nagy folyadék áramlási sebesség mellett alkalmazható kén-dioxidnak gázáramokból való eltávolítására. Ez történhet közvetlenül a kén-dioxid keletkezésének a helyéről, vagy utolsó lépésként bármely közbelső szennyezőst eltávolító helyről, így a szálló hamu, a kloridok eltávolításának lépéséből széntüzelésű erőműveknél.

Átlagos esetben 10–20% sztöchiometrikus feleslegű szorbens szulfit-oldatot vezetünk be a toronyba a szulfit koncentrációjának és a folyadék és a gáz bevezetési sebességének megfelelően. Bizonyos esetekben a hatásos regenerálás céljából sokkal előnyösebb, ha a szorbens folyadék teljes mennyiségében reakcióba lép, mint ha a gázból az összes kén-dioxidot eltávolítjuk. Ezekben az esetekben a sztöchiometrikus mennyiségnél valamivel kevesebb folyadékot viszunk be.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás kén-dioxidnak gázáramból való eltávolítására, melynek során a gázáramot egy töltött torony alján vezetjük be, és a torony tetején vizes szulfit-oldatot vezetünk be; a kén-dioxid mentesített gázt a torony tetején, a biszulfid-oldatot pedig a torony alján vezetjük el, *azzal jellemezve*, hogy a kén-dioxid mentesítést a toronyban való egyetlen átvetéssel végezzük oly módon, hogy a vizes szulfit-oldatot egy szóró típusú vagy tál típusú adagolóval $0,35-7,0 \times 10^{-4} m^3/(s \times m^2)$ sebességgel vezetjük be. (Elsőbbsége: 1986. 08. 22.)

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy időegység alatt annyi folyadékot vezetünk be, melynek összes szulfittartalma legalább azonos az időegység alatt bevezetett gáz kén-dioxid-tartalmával. (Elsőbbsége: 1986. 08. 22.)

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy vizes szulfit-oldatként alkálifém-szulfid-oldatot alkalmazunk. (Elsőbbsége: 1986. 03. 03.)

4. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a vizes szulfit-oldat szétosztatására szóró típusú adagolót használunk. (Elsőbbsége: 1986. 08. 22.)

5. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szulfit-oldat szétosztatására tál típusú adagolót használunk. (Elsőbbsége: 1986. 08. 22.)

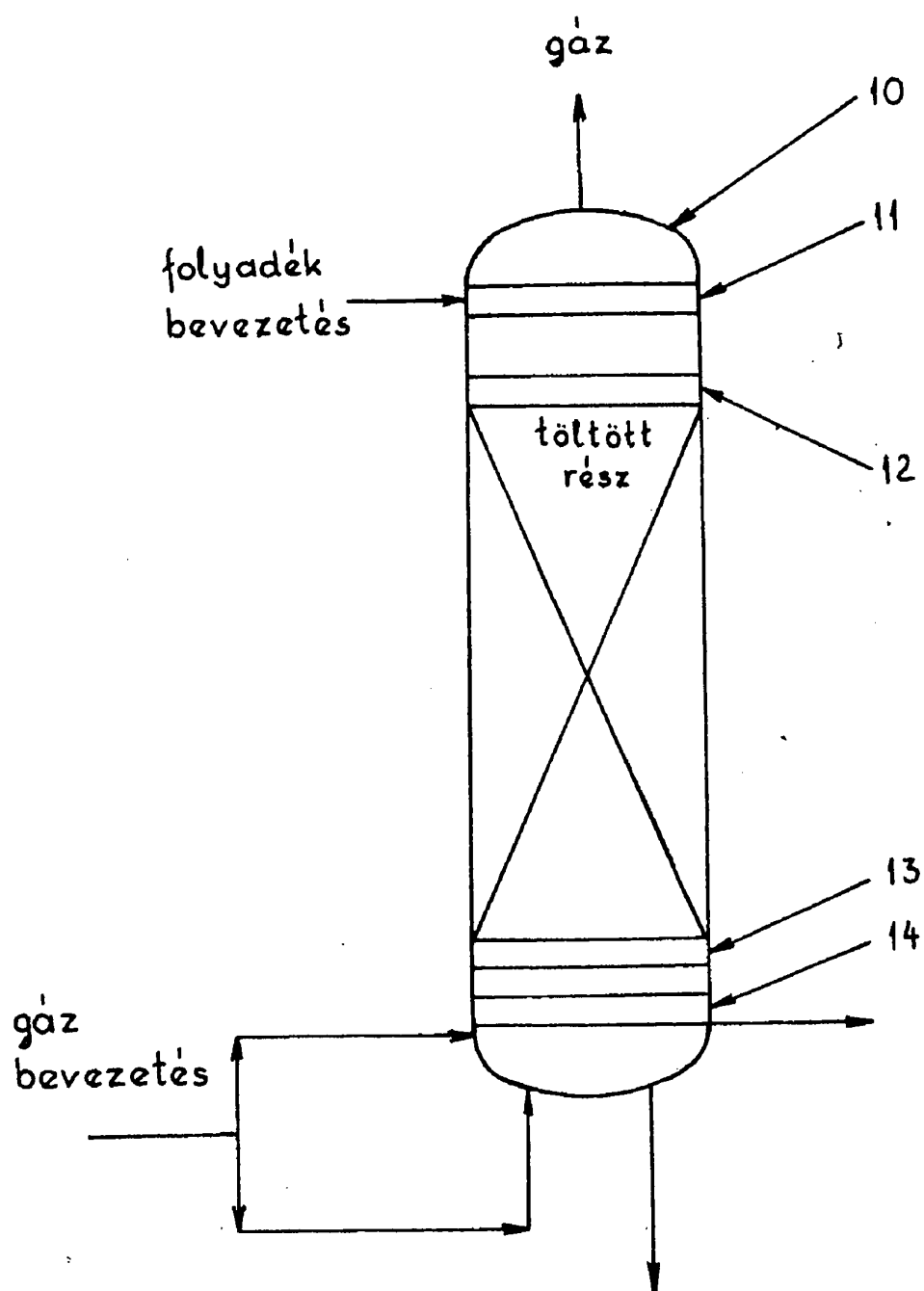
6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hidrofíli felületű adagolót alkalmazunk, amelyről a folyadék a töltetre folyik. (Elsőbbsége: 1986. 03. 03.)

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a folyadék szétosztatására hidrofíli felülettel ren-

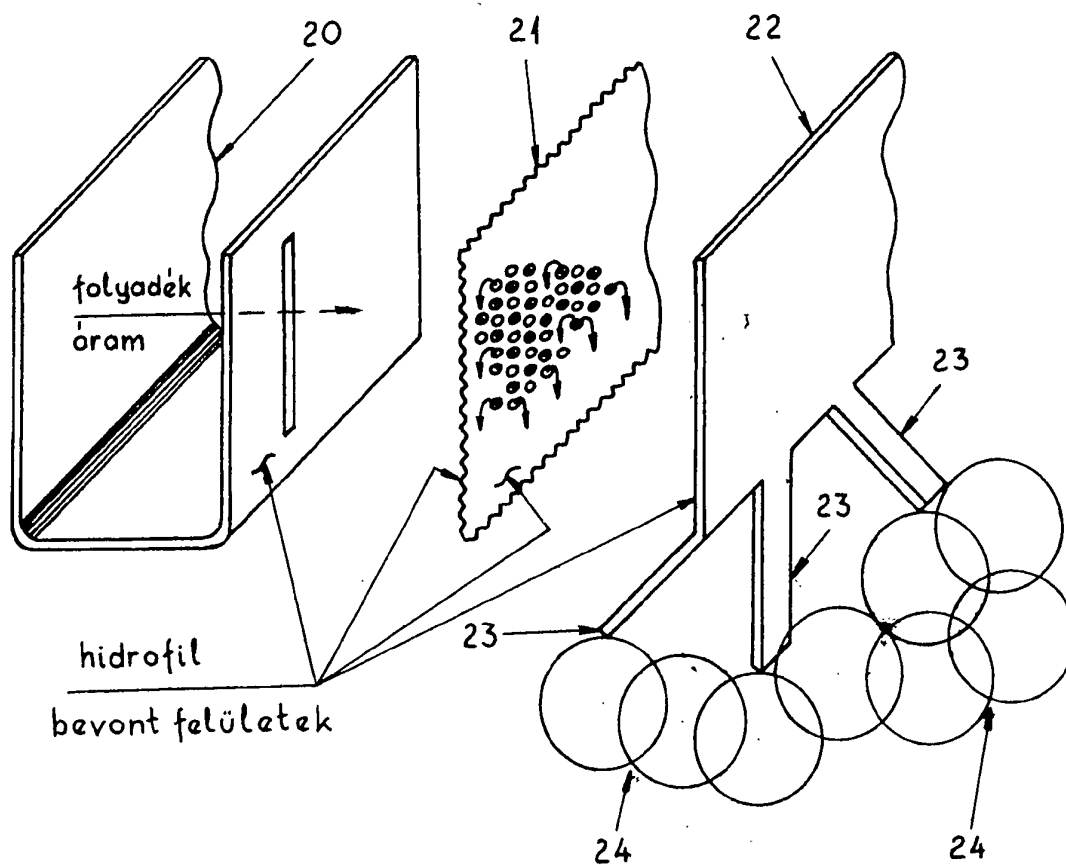
delkező csepegtető csapot használunk. (Elsőbbsége: 1986. 03. 03.)

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a folyadék szétosztatására használt, hidrofíli felülettel rendelkező csapból a folyadékot már eredetileg is nedves felületre juttatjuk. (Elsőbbsége: 1986. 03. 03.)

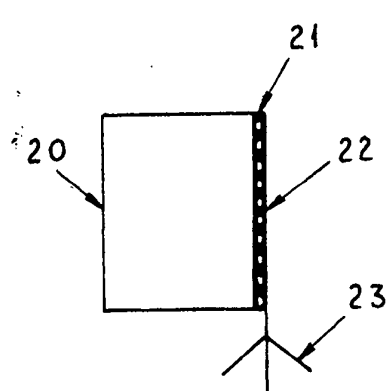
9. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a folyadékot $1,36-2,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2)$ sebességgel tápláljuk be. (Elsőbbsége: 1986. 03. 03.)



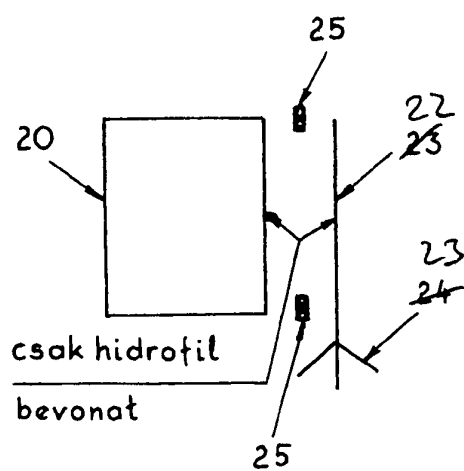
1. ábra



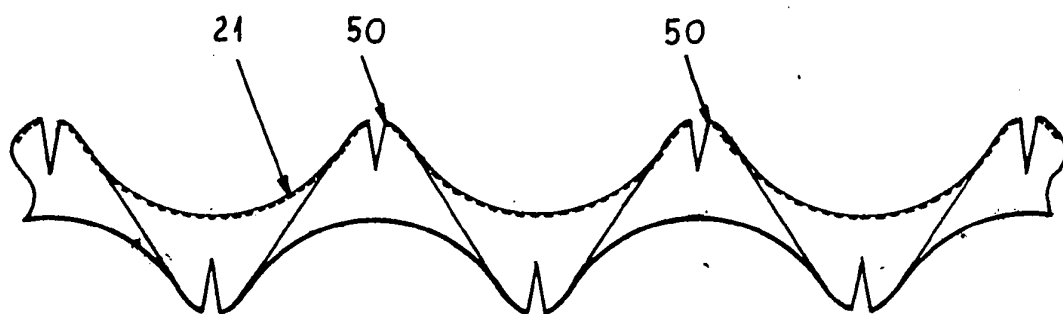
2. ábra



3. ábra



4. ábra



5. ábra