

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146120 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 3992/74

(51) Int.Cl.³: B 01 D 53/14

(22) Indleveringsdag: 24 jul 1974

// C 01 B 17/60

(41) Alm. tilgængelig: 27 jan 1975

(44) Fremlagt: 04 jul 1983

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: 26 jul 1973 FR 7327426

14 maj 1974 FR 7416616

17 jun 1974 FR 7420910

26 jun 1974 FR 7422251

(71) Ansøger: *COMPAGNIE INDUSTRIELLE DES TELECOMMUNICATIONS CIT-ALCATEL; 75008 Paris, FR.

(72) Opfinder: Andre *Salauen; FR, Rene *Trempu; FR.

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fjernelse af svovldioxid fra forbrændingsrøggasser under dannelse af svovlsyre

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fjernelse af svovldioxid fra forbrændingsrøggasser ved hjælp af en vandig manganholdig vaskevæske i nærværelse af oxygen under dannelse af svovlsyre.

Problemet med rensning af forbrændingsrøggasser for svovlderivater er velkendt. Et sådant problem foreligger navnlig ved anlæg, der forbruger et brændbart materiale, såsom et brændsel eller en solarolie, hvis indhold af svovlholdige derivater kan være betydeligt.

Blandt fremgangsmåderne til kemisk rensning er det navnlig foreslået at oxidere det fra forbrændingen stammende svovldioxid ved hjælp af en opløsning af ferrisulfat.

Ved en sådan fremgangsmåde omdannes svovldioxidet til svovlsyre, mens ferrisulfatet reduceres til ferrosulfat. Dette ferrosulfat genoxideres til ferrisulfat under en yderligere fase, hvor atmosfærisk luft bobles ind i opløsningen og neutra-

liseres med jernsalte og navnlig oxider. Overskud af jernsalte stammende fra processen ekstraheres fra opløsningen ved inddampning og krystallisation, i form af ferrisulfat. Efter tørring calcineres et sådant sulfat for at vinde jernoxider, der gencirkuleres, og svovldioxid, der kan anvendes til syntesen af svovlsyre eller til fremstilling af rent svovl.

Sådanne fremgangsmåder indebærer imidlertid en række ulemper:

Det er navnlig konstateret, at oxidationshastigheden for svovldioxidet under de ovennævnte betingelser er lille, navnlig i et miljø med meget lav pH-værdi. Deraf følger, at de vaskekolonner, hvori de luftformige medier og opløsningerne føres sammen, skal have betydelige dimensioner.

Endvidere udgør ekstraktionen af ferrisulfat fra opløsningen, dets calcinerings til udvinding af jernoxider og svovldioxid og omdannelsen af sidstnævnte luftart til kommerciel svovlsyre teknisk set komplicerede operationer, og også kostbare operationer.

Det er endvidere konstateret, at den svovlsyre, der stammer fra oxidationen af svovldioxid fra røgprodukter med ferrisulfat, indeholder betydelige mængder dithionsyre, der medfører forstyrrelser af rensningsprocessen.

Den foreliggende opfindelse gør det muligt at afhjælpe de væsentligste af de anførte ulemper og har til formål at tilvejebringe en fremgangsmåde, der gør det muligt med maksimalt udbytte og minimalt energiforbrug at gennemføre en fjernelse af svovldioxid fra forbrændingsrøggasser under anvendelse af et simpelt og lidt pladskrævende apparatur og under opnåelse af en salgbar koncentreret svovlsyre.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den indledningsvis præciserede art, er ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at der anvendes en vaskevæske, der er fremstillet ved rystning af 0,5 til 10 g mangandioxid-hydrat, 20 til 500 g mangansulfat-hydrat, 100 til 1000 g svovlsyre og den tilstrækkelige mængde vand til 1 liter, hvilken vaskevæske eventuelt anvendes i fortyndet form.

Ved anvendelse af en sådan vaskevæske i nærværelse af oxygen dannes der én eller flere stærkt oxiderende forbindelser, der kan oxidere svovldioxidet med meget høj hastighed.

Det har været muligt at påvise eksistensen af sådanne oxidanter ved deres reaktion på kaliumiodid og endog på ferroorthophenanthrolin.

Det menes, at en betydelig rolle som intermediær forbindelse i reaktionen kan tillægges koordinationskomplekser, der kan være af typen $[\text{Mn}^{3+}(\text{SO}_3)_3]^{3-}$. Dette bekræftes af det i forbindelse med den foreliggende opfindelse eksperimentalt påviste forhold, at reaktionen ikke altid starter, hvis manganet kun foreligger i valensen 2^+ , og at tilsætning af et spor af oxidant, der kan bringe en lille mængde af manganet til værdien 3^+ , undertiden er nødvendig. Den ved en sådan oxidation dannede svovlsyre kan koncentreret og frembringe en kommerciel varietet alene ved anvendelse af de kalorier, der leveres af røggasserne.

Det foretrækkes ifølge opfindelsen at filtrere vaskevæskan til fjernelse af mangandioxid.

Før anvendelse foretages i almindelighed en fortynding af nævnte vaskeopløsning til opnåelse af en opløsning indeholdende pr.liter 10 til 20 g mangansulfat og mindst 100 g svovlsyre. Ovennævnte filtrering foretages før en sådan fortynding.

Det er i visse tilfælde konstateret, at oxidationshastigheden for svovldioxidet med nævnte vaskeopløsning efter ved starten af rensningsprocessen at have været meget hurtig derefter aftager betydeligt, hvorved rensningsprocessen mister en del af sin effektivitet. Det er i forbindelse med den foreliggende opfindelse da konstateret, at det er tilstrækkeligt at henstille nævnte opløsning i hvile en vis tid, for at den kan genvinde sin oprindelige effektivitet. Det foretrækkes derfor ifølge opfindelsen, at der efter en tidsperiode på 30 til 60 minutter fjernes en fraktion af den vandige vaskeopløsning, beliggende mellem en fjerdedel og halvdelen af det totale volumen vaskeopløsning, fra kontakt med røggasserne, hvilken fraktion henstilles i ro i mindst ca. 1 time og derefter påny bringes i kontakt med røggasserne.

Ifølge et andet træk ved den foreliggende fremgangsmåde bliver en fraktion af vaskeopløsningen svarende til den absorberede mængde svovldioxid udtaget og erstattet med en tilsvarende mængde frisk opløsning, således at vaskeopløsningens koncentration af svovlsyre holdes konstant, hvilken udtagne fraktion af vaskeopløsning ved filtrering befries for faste partikler stammende fra forbrændingen og koncentrerer under reduceret tryk, hvorved mangansulfat udfældes og fraskilles fra den koncentrerede svovlsyre.

Ifølge endnu et træk ved fremgangsmåden får mindst en del af røggasserne lov til at boble ind i nævnte fraktion af vaskeopløsningen, og efter bobling bliver nævnte del af røggasserne blandet med den resterende røggasdel efter blanding af denne med atmosfærisk luft.

Ifølge en variant bliver, efter bobling i nævnte del af vaskeopløsningen, nævnte del af røggasserne blandet med den resterende røggasdel førend blanding af denne med atmosfærisk luft.

Endvidere er det i forbindelse med den foreliggende opfindelse konstateret, at de sod- og røgpertikler, der medrives af røggasserne, indeholder forskellige, navnlig phenoliske forbindelser, hvilke forbindelser efter en vis funktionstid hæmmer dannelsen af det ovenfor omtalte kompleks. Heraf følger en betydelig forstyrrelse af processen og en formindskelse af rensningsudbyttet. Det foretrækkes derfor ifølge opfindelsen, at der forud for vaskebehandlingen og indføringen af oxygen i røggasserne foretages en forvask af disse, hvilken forvask gennemføres med en fraktion af den vandige vaskeopløsning, der svarer til mængden af oxideret

svovldioxid og erstattes med en tilsvarende mængde frisk opløsning, således at vaskeopløsningens svovlsyrekoncentration holdes konstant.

Der benyttes ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt den fremgangsmåde, at nævnte fraktion af den vandige vaskeopløsning koncentrerer under nævnte forvask, befries for faste forbrændingspartikler ved filtrering og påny koncentrerer under reduceret tryk, og det herved udfældede mangansulfat fraskilles fra den koncentrerede svovlsyre.

Det har vist sig, at visse manganforbindelser, der stammer fra valenser højere end $2+$, og som er indeholdt i nævnte fraktion af den vandige vaskeopløsning, bliver reduceret med svovldioxid under nævnte forvask.

I visse tilfælde er det konstateret, at rensningsprocessen standser, hvis mængden af svovldioxid overstiger en kritisk værdi, der afhænger af operationsbetingelserne.

Der bliver derfor foretaget bestemmelse af de optimale værdier for de væsentligste parametre for rensningsprocessen:

- tværsnittet af det tårn, hvori vask af røggasserne foretages med nævnte vandige opløsning,
- højden af fyldningen anbragt i nævnte tårn og i stand til at sikre kontakt mellem røggasserne på den ene side og den vandige vaskeopløsning på den anden side,
- mængden af nævnte vandige vaskeopløsning, og
- oxygenkoncentrationen i nævnte røggasser,

ved følgende successive faser:

- A) Der vælges en type fyldning, der udviser en forud fastlagt specifik overflade.
- B) For forskellige højder af denne fyldning, ifølge (A), bestemmes pr. tværsnitseenhed de mængder røggasser og de mængder opløsning, der giver en forud fastlagt chargetabsværdi.
- C) Det dynamiske tilbageholdelsesvolumen for denne fyldning pr. tværsnitseenhed bestemmes som funktion af mængderne af opløsning, og dette sker for hver af nævnte forskellige fyldningshøjder ifølge (B).
- D) Der foretages beregning af de mængder svovldioxid i røggasserne, der kan oxideres, pr. kolonnetværsnitseenhed, som funktion af forskellige oxygenkoncentrationer i røggasserne, og dette sker for hver af værdierne for nævnte dynamiske tilbageholdelsesvolumen bestemt ifølge (C).
- E) Der foretages beregning af de mængder røggasser, der svarer til nævnte mængder svovldioxid ifølge (D), og der vælges de værdier, for hvilke chargetabet viser nævnte forud fastlagte værdi ifølge (B).

F) Blandt de vundne værdier ifølge (E) vælges de, for hvilke mængden af svovldioxid viser en maksimal værdi pr. tværsnitsenhed, og der foretages bestemmelse ifølge (E) af oxygenkoncentrationen, mængden af vandig vaskeopløsning og fyldningshøjden.

G) Der foretages bestemmelse af:

- nævnte tværsnit af vasketårnet ved forholdet mellem den maksimale mængde svovldioxid i røggasserne og den maksimale mængde svovldioxid ifølge (F),
- nævnte fyldningshøjde ifølge (F),
- nævnte mængde af vandig vaskeopløsning ved produktet af mængden af vandig vaskeopløsning ifølge (F) og nævnte tårntværsnit, og
- nævnte oxygenkoncentration i røggasserne ifølge (F).

Kontakten mellem røggasserne på den ene side og vaskeopløsningen på den anden side tilvejebringes hensigtsmæssigt ved hjælp af Raschigringe.

Det er også velegnet at tilvejebringe kontakten mellem røggasserne på den ene side og vaskeopløsningen på den anden side direkte ved dispergering af nævnte vaskeopløsning.

Nævnte forud fastlagte chargetabsværdi er med fordel 60 mm vand.

Det har vist sig, at nævnte, ifølge (C) beregnede mængder af svovldioxid er i det væsentlige proportionale med kvadratet på nævnte oxygenkoncentrationer på den ene side og med det dynamiske tilbageholdelsesvolumen på den anden side.

Koncentreringen af svovlsyren gennemføres hensigtsmæssigt ved hjælp af de kalorier, der tilføres af røggasserne.

Ifølge en variant gennemføres koncentreringen af svovlsyren med kalorier tilført fra en ydre kilde, idet de kalorier, der tilføres af røggasserne, benyttes til at hæve udløbshastigheden for de rensede røggasser.

Andre karakteristika og fordele ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen vil fremgå af følgende beskrivelse under henvisning til tegningerne, på hvilke

Fig. 1 illustrerer en første udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen,

Fig. 2 illustrerer en anden udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og

Fig. 3 illustrerer en tredje udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

For at lette forståelsen er i figurerne transport af opløsninger, suspensioner og faste stoffer vist ved fuldt optrukne linjer, transport af luftformige medier er vist ved kortstreglinjer, transport af vanddamp er vist ved prik-streg-

linjer, og transport af varmeudvekslende væske er vist ved dobbeltstreg.

Fig. 1 illustrerer en første udførelsesform, i hvilken der ved 1 er vist en kedel, der forbruger for eksempel et tungt brændsel Nr. 2. De varme forbrændingsluftarter, der fremkommer, og som indeholder svovldioxid, dirigeres først mod en varmeudveksler 2 (hvis funktion er forklaret nærmere nedenfor), som vist ved pilen F1, og derefter til et rum 3, som vist ved pilen F2, i hvilket rum de blandes med atmosfærisk luft, der kommer for eksempel fra en ventilator 4, og en sådan tilførsel af atmosfærisk luft er vist ved pilen F3. Denne blanding overføres derefter, som vist ved pilen F4, til i det væsentlige bunden af et vasketårn 5, der foroven modtager en vaskeopløsning, der kontinuerligt udtages ved tårnets bund, idet en sådan cirkulation sikres ved hjælp af en pumpe 6 og er vist ved pilen F5. Nævnte tårn 5 er forsynet med f.eks. Raschigringe (ikke vist), der har til formål at sikre en optimal kontakt mellem det luftformige medium, der skal renses, og vaskeopløsningen, og de rensede luftformige medier fjernes til den omgivende atmosfære, som vist ved pilen F6. Den anvendte vaskeopløsning indeholder mangansulfat og svovlsyre stammende fra oxidationen af svovldioxidet i røgprodukterne, således som nærmere omtalt nedenfor.

Endvidere bliver en del af vaskeopløsningen svarende til den mængde svovlsyre, der stammer fra oxidationen af svovldioxid, udtaget kontinuerligt ved bunden af tårnet 5 og dirigeret til et filter 7, som vist ved pilen F7, hvilket filter har til funktion at fjerne sod- og røgpartikler, der bortledes, som vist ved pilen F8. Pilen F9 angiver, at opløsningen overføres til et kar med spuns 8, der har til formål at regulere mængden, og derefter, som vist ved pilen F10, mod en første fordamper 9. Denne fordamper har som funktion at gennemføre en første koncentration af opløsningen, der derefter, som vist ved pilen F11, passerer til et kar 10 med spuns og derefter, som vist ved pilen F12, til en anden fordamper 11, hvor den underkastes en anden koncentration. Den således koncentrerede opløsning dirigeres derefter, som vist ved pilen F13, til et kar 12 med spuns og derefter, som vist ved pilen F14, til et filter 13, der har som funktion dels at fraskille mangansulfatet, der overføres til et rum 14, som vist ved pilen F15, og dels den koncentrerede svovlsyre, der føres til en beholder 15, som vist ved pilen F16.

Endvidere viser dobbeltstregerne F17 cirkulationen af en kalorieudvekslende væske, der befordrer de kalorier, der i udveksleren 2 afgives af de luftformige medier og røgprodukterne, til fordamperne 9 og 11, hvor koncentrationen af svovlsyren foregår. Den vanddamp, der stammer fra en sådan koncentration, føres, som vist ved pilene F18 og F19, til en kondensator 16 og flyder derefter i form af væske, som vist ved F20, til filteret 13, hvor den inkorporeres i mangansulfatbundefaldet, som den atter bringer i opløsning og befordrer til rummet 14. Denne opløsning gencirkuleres, som vist ved pilen F21, til bunden af vasketårnet 5.

Det bemærkes, at kondensatoren 16 og fordamperne 9 og 11 holdes under reduceret tryk ved hjælp af en vakuumpumpe 17.

Endvidere viser passagen F22, at mindst en del af forbrændingsluftarterne, der kommer fra udveksleren 2, bringes i kontakt med opløsningen fra filteret 7 og derefter, som vist ved F23, indføres ved bunden af tårnet 5 samtidig med den blanding, der kommer fra rummet 3. Ifølge en ikke vist variant kan de luftformige medier, der kommer fra 7, dirigeres til indløbet for 3.

Endelig angiver passagen F24, at den atmosfæriske luft, der kommer fra vakuumpumpen 17, og som kan indeholde blærer af opløsning, indføres ved bunden af tårnet 5.

En sådan fremgangsmåde kan foregå på følgende måde:

Ved start af rensningsprocessen indføres ved bunden af tårnet 5 en opløsning af mangansulfat, hvortil der med fordel er sat en lille mængde mangandioxid, der begunstiger reaktionens start. Denne opløsning bringes i tårnet 5 (som vist ved pilen F5) i kontakt med de luftformige medier blandet med atmosfærisk luft og kommende fra rummet 3, som vist ved F4. Svovldioxidet i røgprodukterne eller de luftformige medier opløses i nævnte opløsninger under dannelse af et kompleks med formelen $[Mn^{3+}(SO_3)_3]^{3-}$ eller lignende, der i nærværelse af den atmosfæriske lufts oxygen frembringer mindst én meget virksom oxidant (måske et manganisulfat-kompleks), der hurtigt oxiderer svovldioxidet, der foreligger i opløsningen i fri, ioniseret eller kombineret form, og omdanner det til svovlsyre.

Vaskeopløsningens svovlsyretiter stiger derfor. Når denne titer når en forud fastlagt værdi, således i en periode med kontinuert funktion, påbegyndes ved bunden af tårnet 5 en udtagning af en opløsningsmængde svarende til det absorberede svovldioxid. Vaskeopløsningens indhold af svovlsyre forbliver således konstant.

Den således udtagne opløsning, der filtreres ved 7 som vist ved F10, koncentrerer i fordamperne 9 og 11 for ved 15 at give koncentreret svovlsyre. Mangansulfatet, der opsamles i 14, modtager, efter filtrering ved 13 af den kontinuert fra tårnet 5 udtagne opløsning, og som vist ved F20, vand stammende fra koncentrerings- og kondenseret i 16, som ovenfor omtalt. En sådan opløsning gencirkuleres til tårnet 5, som vist ved passagen F21. Det skal ligeledes bemærkes, at koncentrationen af svovlsyre i vaskeopløsningen (og i den i fordamperne 9 og 11 koncentrerede opløsning) er en sådan, at alene varmen fra røgprodukterne er tilstrækkelig til ved 15 at opnå en salgbar koncentreret svovlsyre, uden at det er nødvendigt med nogen supplerende kalorietilførsel udefra.

Det er ovenfor anført, at i hvert fald en del af de luftformige medier, som vist ved F22, bringes i kontakt i 7 med den udtagne opløsning, førend de, som vist ved F23, føres til bunden af tårnet 5. En sådan operation har som virkning at reducere visse manganforbindelser stammende for eksempel fra valenser Mn^{3+} og Mn^{7+} , der under visse betingelser kan genere koncentrations- og separationsopera-

tionerne eller forurene den dannede syre.

For at konkretisere det forklarede er nedenfor, uden at der ligger nogen begrænsning deri, anført et konkret eksempel på en enhed til vask og rensning af luftformigt medium fungerende ifølge en sådan første udførelsesform for opfindelsen.

I kedlen 1 konsumeres et tungt brændsel Nr. 2 med en svovltiter på 3,5%.

De fra 1 kommende luftformige medier og røgprodukter, der passerer til udveksleren 2, har en temperatur på 160°C og indeholder et overskud af atmosfærisk luft på 30% og har følgende sammensætning og mængdemæssige indhold:

CO ₂	477 m ³ /time
H ₂ O	369 "
N ₂	3347 "
O ₂	214 "
SO ₂	7,5 "
dvs. en total mængde på	4414 m ³ /time.

De fra udveksleren 2 kommende luftformige medier har en temperatur på ca. 80°C.

I rummet 3 modtager de luftformige medier og røgprodukterne atmosfærisk luft i en mængde på 6000 m³/time.

Ved udløbet af rummet 3 har de luftformige medier følgende sammensætning og mængdemæssige indhold:

CO ₂	477 m ³ /time
H ₂ O	369 "
N ₂	8087 "
O ₂	1474 "
SO ₂	7,5 "
dvs. en total mængde på	10415 m ³ /time.

De rensede luftformige medier, der kommer fra tårnet 5, som vist ved F6, har sammensætning og mængdemæssige indhold i det væsentlige identiske med ovennævnte, undtagen:

SO₂ : 1 p.p.m. dvs. 0,01 m³/time (maksimale værdier).

Den procentmængde luftformige medier, der passerer ifølge F22, repræsenterer ca. 10% af den mængde luftformige medier, der indtræder i rummet 3.

I en periode med kontinuert funktion har den vaskeopløsning, der passerer som vist ved F5, følgende sammensætning og mængdemæssige indhold:

Mangan eller ækvivalent MnSO_4	20 g/l
H_2SO_4	150 ± 10 g/l
for en mængde på	$200 \text{ m}^3/\text{time}$

Den fra tårnet 5, som vist ved F7, udtagne opløsning har en sammensætning svarende til ovennævnte, men mængden er på kun 200 l/time.

Svovlsyren vindes ved 15 i en mængde på 20,8 l/time og har en vægtfylde på 1,73, en koncentration af størrelsesordenen 80% og indeholder ca. 6 g/l af MnSO_4 , der periodisk må erstattes.

Den ved 14 opsamlede opløsning, der cirkuleres som vist ved F21, cirkulerer i en mængde på 200 liter og 3,875 kg MnSO_4 pr. time.

Hvad angår de forskellige apparatorganer består de af materialer, der kan modstå angreb fra de forskellige væsker, der foreligger, og navnlig af polyvinylchlorid. Nedenfor er anført deres væsentligste karakteristika:

Tårn 5:	Højde 3 m, diameter 2,9 m, fyldt til en højde på 1 m med Raschigringe.
Pumpe 6:	Ydelse $200 \text{ m}^3/\text{time}$ ved 4 meters højde.
Filter 7:	Kontinuert type med automatisk vask af det filtrerende element.
Fordamper 9:	Koncentrerer H_2SO_4 til 60% i vakuum på 30 mm Hg.
Fordamper 11:	Koncentrerer H_2SO_4 til 80% i vakuum på 30 mm Hg.
Filter 13:	Af tromletype eller med horisontale sektioner.
Vakuumpumpe 17:	Ydelse $400 \text{ m}^3/\text{time}$ ved 30 mm Hg.
Udveksler 2:	Af typen med 2 temperaturtrin (120° og 80°C) Kaloriebefordrende væske: olie.
Ventilator 4:	Ydelse $6000 \text{ m}^3/\text{time}$ ved 50 mm vand.

Ved den anden udførelsesform illustreret i fig. 2 er der, ligesom i ovennævnte tilfælde, ved 1 vist en kedel, der forbruger f.eks. et tungt brændsel Nr. 2. De resulterende varme forbrændingsluftarter indeholdende svovldioxid dirigeres først til en varmeudveksler 2 (hvis rolle vil blive forklaret nærmere), som vist ved pilen F1, og derefter til et rum 3, som vist ved pilen F2, hvori de blandes med atmosfærisk luft, der kommer f.eks. fra en ventilator 4, og hvilken luftmængde er illustreret ved pilen F3. Denne blanding overføres derefter, som vist ved pilen F4, til på det nærmeste bunden af et vasketårn 5, ved hvis top der indføres den vaskeopløsning, der kontinuerligt udtages fra tårnets bund, hvilken cirkulation sikres ved hjælp af en pumpe 6 og er angivet ved pilen F5. Dette tårn 5 har en fyldning af f.eks. Raschigringe (ikke vist), der skal sikre en optimal kontakt mellem det luftformige medium, der skal renses, og vaskeopløsningen, og de rensede luftformige medier fjernes til den omgivende atmosfære, som vist ved pilen F6. Den anvendte vaskeopløsning indeholder navnlig mangansulfat og svovlsyre stammende

fra oxidationen af svovldioxid i røgprodukterne, som nærmere omtalt andet sted.

Endvidere bliver en del af vaskeopløsningen svarende til den mængde svovlsyre, der stammer fra oxidationen af svovldioxidet, udtaget kontinuerligt ved bunden af tårnet 5 og dirigeret til et filter 7, som vist ved pilen F7, hvilket filter har til funktion at fjerne sod- og røgpartikler, der bortledes, som vist ved pilen F8. Pilen F9 angiver, at opløsningen overføres til et kar 8 med spuns, der har til formål at regulere mængden, og derefter føres opløsningen, som vist ved pilen F10, til en første fordamper 9. Denne fordamper har til funktion at gennemføre en første koncentrering af opløsningen, der derefter, som vist ved pilen F11, ledes til et kar 10 med spuns og derefter, som vist ved pilen F12, til en anden fordamper 11, hvor den underkastes en anden koncentrering. Den således koncentrerede opløsning dirigeres derefter, som vist ved pilen F13, til et kar 12 med spuns og derefter, som vist ved pilen F14, til et filter 13, der har til funktion at fraskille dels mangansulfatet, der overføres til et rum 14, som vist ved pilen F15, og dels koncentreret svovlsyre, der ledes til en beholder 15, som vist ved pilen F16.

Endvidere illustrerer dobbeltlinjerne F17 cirkulationen af en kalorietransporterende væske, der transporterer de kalorier, der i udveksleren 2 leveres af de luftformige medier og røgprodukterne, til fordamperne 9 og 11, hvor koncentrationen af svovlsyren finder sted. Den vanddamp, der stammer fra en sådan koncentration, ledes, som vist ved pilene F18 og F19, til en kondensator 16 og flyder derefter i form af væske, som vist ved F20, til filteret 13, hvor den inkorporeres i bundfaldet af mangansulfat, som den atter bringer i opløsning og medtager til rummet 14. Denne opløsning bliver gencirkuleret, som vist ved pilen F21, til bunden af vasketårnet 5. Det bemærkes, at kondensatoren 16 og fordamperne 9 og 11 holdes under reduceret tryk ved hjælp af en vakuumpumpe 17.

Endvidere viser passagen F22, at en del af de forbrændingsluftarter, der kommer fra udveksleren 2, ved bobling bringes i kontakt med opløsningen fra filteret 7 og derefter, som vist ved F23, indføres ved bunden af tårnet 5 samtidigt med den blanding, der kommer fra rummet 3. Ifølge en ikke vist variant kan de fra 7 kommende luftformige medier dirigeres til indløbet 3.

Passagen F24 viser, at atmosfærisk luft, der kommer fra vakuumpumpen 17, og som kan indeholde blærer af opløsning, indføres ved bunden af tårnet 5.

Endvidere er, ifølge denne anden udførelsesform, en beholder 18 i stand til at modtage en vis fraktion, f.eks. en fjerdedel af den vaskeopløsning, der benyttes i tårnet 5, hvilken fraktion forbliver i hvile eller under modning i denne beholder i en vis tid, således som det vil blive nærmere forklaret nedenfor. Til dette formål foretages overføringen af opløsningen til beholderen ved hjælp af en første pumpe 19, som vist ved pilen F25, mens en anden pumpe 20 sikrer, at den således modnede opløsning påny overføres til tårnet 5, således som vist ved pilen

F26.

En sådan fremgangsmåde kan gennemføres på følgende måde: Ved start af rensningsprocessen indføres ved bunden af tårnet 5 en vaskeopløsning fremstillet i overensstemmelse med denne udførelsesform.

En sådan vaskeopløsning vindes på følgende måde:

I ca. 1 time omrøres en blanding med i det væsentlige følgende sammensætning:

Mangandioxidhydrat ($\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$)	10 g
Mangansulfathydrat ($\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$)	100 g
Svovlsyre (H_2SO_4)	500 g
Vand (H_2O) i mængde tilstrækkeligt til	1 liter.

Der filtreres for at fraskille mangandioxidet.

Filtratets indhold af oxidant, bestemt ved en måling af optisk tæthed, er 51 milliækvivalenter oxygen pr. liter.

En anden blandingssammensætning er følgende:

$\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$	0,5 g
$\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$	100 g
H_2SO_4	500 g
H_2O i mængde tilstrækkelig til	1 liter.

Der omrøres i 30 minutter og filtreres.

Indholdet af oxidanter er 9,2 milliækvivalenter oxygen pr. liter.

Der kan også benyttes følgende blanding:

$\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$	0,6 g
$\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$	80 g
H_2SO_4	200 g
H_2O i mængde tilstrækkelig til	1 liter.

Der omrøres 1 time og filtreres.

Indholdet af oxidanter er 4,7 milliækvivalenter oxygen pr. liter.

Det bemærkes imidlertid, at det ikke er nødvendigt at fraskille mangandioxidet, og i så fald udelades filtreringen.

De mængder, der ovenfor er anført som eksempler, kan varieres inden for følgende grænser:

$\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$	0,5 - 10 g
$\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$	20 - 500 g
H_2SO_4	100 - 1000 g
H_2O i mængde tilstrækkelig til	1 liter.

Uanset hvilken blanding, der anvendes, består den vaskeopløsning, der ved start indføres ved bunden af tårnet 5, af filtratet vundet som anført ovenfor fortyndet i vand eller i en svovlsyreopløsning, således at nævnte vaskeopløsning

har i det væsentlige følgende sammensætning:

MnSO_4	10 - 20 g/l
H_2SO_4	mindst 100 g/l

med eventuelt mangandioxid, hvis der ikke er foretaget filtrering.

Denne opløsning bliver, som ovenfor omtalt, i tårnet 5 (som vist ved pilen F5) bragt i kontakt med de med atmosfærisk luft blandede luftformige medier kommende fra rummet 3, som vist ved F4. Svovldioxidet i røgprodukterne eller de luftformige medier opløses i nævnte opløsning under dannelse af et kompleks med formelen $[\text{Mn}^{3+}(\text{SO}_3)_3]^{3-}$ eller lignende, der i nærværelse af den atmosfæriske lufts oxygen frembringer mindst én meget virksom oxidant, der hurtigt oxiderer svovldioxidet, der foreligger i opløsningen i fri, ioniseret eller kombineret form, og omdanner det til svovlsyre.

Vaskeopløsningens svovlsyretiter stiger herved. Når denne titer når en forud fastsat værdi, således i en periode med kontinuert funktion, påbegyndes ved bunden af tårnet 5 udtagning af en opløsningsmængde svarende til det absorberede svovldioxid. Vaskeopløsningens svovlsyreindhold forbliver således konstant.

Den således udtagne opløsning, filtreret ved 7 som ovenfor omtalt og befordret, som vist ved F10, koncentrerer i fordamperne 9 og 11 for i 15 at give en koncentreret svovlsyre. Det mangansulfat, der opsamles i 14 efter filtrering ved 13 af den fra tårnet 5 kontinuerligt udtagne opløsning, modtager, som vist ved F20, vand stammende fra koncentrerings- og kondenseret ved 16, som ovenfor omtalt. En sådan opløsning gencirkuleres til tårnet 5, som vist ved passagen F21. Det skal også bemærkes, at koncentrationen af svovlsyre i vaskeopløsningen og i den i fordamperne 9 og 11 koncentrerede opløsning er en sådan, at alene varmen fra røgprodukterne er tilstrækkelig til ved 15 at opnå en salgbar koncentreret svovlsyre, uden at det er nødvendigt med nogen ydre tilførsel af supplerende kalorier.

I det ovenfor anførte er omtalt, at mindst en del af de luftformige medier, som vist ved F22, bringes i kontakt ved 7 med den udtagne opløsning, forud for passage, som vist ved F23, til bunden af tårnet 5. En sådan operation har til virkning at reducere visse manganforbindelser, der stammer for eksempel fra valenserne Mn^{3+} og Mn^{7+} , og som under visse omstændigheder kan genere koncentrerings- og separationsprocesserne eller forurene den dannede syre.

Endvidere er det, som ovenfor omtalt, i visse tilfælde konstateret, at oxidationshastigheden for svovldioxidet med vaskeopløsningen, efter ved renseprocessens start at have været meget hurtig, derefter aftager betydeligt, hvilken formindskelse viser sig efter en vis tid af størrelsesordenen 30 til 60 minutter. Det er imidlertid i forbindelse med den foreliggende opfindelse overraskende konstateret, at det er tilstrækkeligt at henstille opløsningen i hvile i ca. 1 time, for at den genvinder sin oprindelige oxidationsevne.

Til forklaring af dette fænomen er der i forbindelse med den foreliggende opfindelse opstillet den hypotese, at opløsningen måske er genstand for en omdannelse eller en modning, der skyldes en reaktion, som forløber langsomt, og som ikke ville være løbet til ende førend efter adskillige dage.

En sådan omdannelse ville ikke være et oxidationsfænomen, da boblingen af atmosfærisk luft ind i opløsningen ikke accelererer processen, og opløsningens oxidationsevne varierer ikke væsentligt. Fænomenet ville kunne skyldes omdannelsen af et kompleks af mangani-sulfit-type til et andet kompleks, der er mere aktivt for oxidationen af SO_3^- -ioner, eller kunne skyldes en modificering af strukturen af de komplekser, der foreligger i opløsningen. Under denne omdannelse bliver opløsningens spektrum i synligt lys ikke modificeret kvalitativt, hvorimod de optiske tætheder stiger kraftigt, og det er i forbindelse med den foreliggende opfindelse konstateret, at den katalytiske opløsnings oxidationsevne over for svovldioxidet er jo større, desto større opløsningens optiske tæthed er ved 480-500 nanometer (for hvilken bølgelængde opløsningen har en maksimal absorption i det synlige spektrum).

Som eksempel kan anføres følgende resultater:

En vaskeopløsning fremstillet som ovenfor anført indeholder efter 10 timers funktion 140 g/l af H_2SO_4 og 20 milliækvivalenter oxygen pr. liter. Den har en optisk tæthed på 0,200 til 500 nanometer (nm).

Efter 3 timers hvile efter standsning af passagen af de med SO_2 belastede luftformige medier er den optiske tæthed 0,375, og efter 96 timer når den optiske tæthed 0,958. Indholdet af oxidanter er forblevet på ca. 20 milliækvivalenter pr. liter. Disse fænomener med stigning af den katalytiske opløsnings aktivitet ved hvile udnyttes til at forbedre rensningssystemet for de luftformige medier til at stabilisere processen og reducere dimensionerne af vaskekolonnerne og de mængder opløsning, der er nødvendige for en given mængde svovldioxid.

Til dette formål bliver der, efter hver 30 til 60 minutters funktion, fra bunden af tårnet 5 udtaget ca. en fjerdedel eller halvdelen eller en mellemliggende fraktion af det volumen vaskeopløsning, der benyttes i tårnet 5, hvilken fraktion indføres i beholderen 18, som vist ved F25, ved hjælp af pumpen 19. Denne opløsning lades i hvile i beholderen 18 mindst 1 time, f.eks. 1 til 3 timer. Efter denne hvilefase eller modningsfase indføres opløsningen påny i tårnet 5 ved hjælp af pumpen 20, hvilken overføring er vist ved pilen F26.

Efter 30 til 60 minutters funktion gennemføres en ny udtagning af opløsning og så fremdeles ifølge den ovenfor beskrevne trinfølge.

For at konkretisere det anførte er nedenfor givet et ikke-begrænsende eksempel på en enhed til vask og rensning af luftformigt medium gennemført ifølge denne udførelsesform for opfindelsen, for hvilket eksempel visse data allerede er beskrevet ovenfor.

I kedlen 1 forbruges et tungt brændsel nr. 2 med en svovltiter på 3,5%. De luftformige medier og røgprodukter, der kommer fra 1 og passerer ind i udveksleren 2, har en temperatur på 160°C, indeholder et overskud af atmosfærisk luft på 30% og har følgende sammensætning og mængdemæssige indhold:

CO ₂ :	477 m ³ /time
H ₂ O :	369 "
N ₂ :	3347 "
O ₂ :	214 "
SO ₂ :	7,5 "

dvs. en total mængde på 4414 m³/time.

De fra udveksleren 2 kommende luftformige medier har en temperatur på ca. 80°C.

I rummet 3 har de luftformige medier følgende sammensætning og mængdemæssige indhold:

CO ₂ :	477 m ³ /time
H ₂ O :	369 "
N ₂ :	8087 "
O ₂ :	1474 "
SO ₂ :	7,5 "

dvs. en total mængde på 10415 m³/time.

De rensede luftformige medier, der bortgår fra tårnet 5, som vist ved F6, har en sammensætning og mængdemæssige indhold i det væsentlige identisk med de ovenfor nævnte, undtagen:

SO₂ : 1 p.p.m. dvs. 0,01 m³/time (maksimale værdier).

Den procentmængde luftformigt medium, der tillades gennem passagen F22, repræsenterer ca. 10% af den mængde luftformigt medium, der indtræder i rummet 3.

I en periode med kontinuert funktion har den vaskeopløsning, der passerer som vist ved F5, følgende sammensætning og mængdemæssige indhold:

Mangan eller ækvivalent MnSO ₄ :	20 g/liter
H ₂ SO ₄ :	150 ± 20 g/liter

for en mængde på 200 m³/time.

Den fra tårnet 5 udtagne opløsning, som vist ved F7, har en sammensætning svarende til den foregående, men en mængde på kun 200 l/time.

Svovlsyren vindes ved 15 i en mængde på 20,8 l/time og har en vægtfylde på 1,73, en koncentration af størrelsesordenen 80% og indeholder ca. 6 g/liter af MnSO₄, der periodisk må erstattes.

Den ved 14 vundne opløsning, der gencirkuleres som vist ved F21, cirkulerer

i en mængde på op til 200 liter og 3,875 kg MnSO_4 pr. time.

Ved fremgangsmåden ifølge denne udførelsesform bliver der ved start af rensningsprocessen i tårnet 5 indført 5000 liter opløsning med en sammensætning i det væsentlige analog med den ovenfor anførte og fremstillet på tilsvarende måde som beskrevet ovenfor.

I en periode med kontinuert funktion udtages ved bunden af tårnet for hver 30 minutter 2000 l vaskeopløsning, som henstilles til hvile 1 time i beholderen 18, førend den genindføres i tårnet.

Hvad angår de forskellige apparatorganer, er de som ovenfor omtalt fremstillet af materialer, der kan modstå angreb fra de forskellige anvendte væsker, og navnlig af polyvinylchlorid. Nedenfor er anført deres væsentligste karakteristika:

Tårn 5:	Højde 3 m, diameter 2,9 m, fyldning i en højde på 1 m med Raschigringe.
Pumpe 6:	Ydelse $200 \text{ m}^3/\text{time}$ ved 4 meters højde.
Filter 7:	Kontinuert type med automatisk vask af filterelement.
Fordamper 9:	Koncentrerer H_2SO_4 til 60% i vakuum på 30 mm Hg.
Fordamper 11:	Koncentrerer H_2SO_4 til 80% i et vakuum på 30 mm Hg.
Filter 13:	Af tromletype eller type med horisontale sektioner.
Vakuumpumpe 17:	Ydelse $400 \text{ m}^3/\text{time}$ ved 30 mm Hg.
Udveksler 2:	Af typen med 2 temperaturtrin (120° og 80°C).
Ventilator 4:	Ydelse $6000 \text{ m}^3/\text{time}$ ved 50 mm vand.
Beholder 18:	Kapacitet 3000 liter.

Ved den tredje udførelsesform illustreret i fig. 3 er der ved 50 vist en kedel, der forbruger f.eks. et tungt brændsel Nr. 2. De fremkomne varme forbrændingsluftarter, der indeholder svovldioxid, føres først til en varmeudveksler 51 (hvis funktion er omtalt nærmere nedenfor), som vist ved pilen F50, og til på det nærmeste bunden af et tårn, betegnet forvasketårn 52, som vist ved pilen F51, hvilket tårn ved toppen deraf modtager navnlig den vaskeopløsning, der kontinuerligt udtages ved dets bund. En sådan cirkulation sikres ved hjælp af en pumpe 53 og er vist ved pilen F52. Dette forvasketårn 52 har en fyldning af f.eks. Raschigringe (ikke vist), der har til formål at sikre en optimal kontakt mellem det luftformige medium og vaskeopløsningen.

De luftformige medier ledes derefter til et rum 54, som vist ved pilen F53, hvori de blandes med atmosfærisk luft, der kommer f.eks. fra en ventilator 55, hvilken luftmængde er vist ved pilen F54. Denne blanding føres derefter, som vist ved pilen F55, til på det nærmeste bunden af et tårn, betegnet vasketårn 56, ved hvis top der indføres den ved tårnets bund kontinuert udtagne vaskeopløsning, hvilken cirkulation sikres ved hjælp af en pumpe 57 og er vist ved pilen F56. Nævnte tårn 56 er ligeledes forsynet med en fyldning f.eks. af Raschigringe

(ikke vist), der skal sikre en optimal kontakt mellem det luftformige medium, der skal renses, og vaskeopløsningen, og de rensede luftformige medier fjernes til atmosfæren, som vist ved pilen F57. Den anvendte vaskeopløsning indeholder mangansulfat og svovlsyre stammende fra oxidationen af røgprodukternes svovldioxid, som nærmere omtalt nedenfor.

Endvidere bliver en del af vaskeopløsningen svarende til den mængde svovlsyre, der stammer fra oxidationen af røgprodukternes og de luftformige mediers svovldioxid, udtaget kontinuerligt ved bunden af tårnet 56 og ført til forvasketårnet 52, hvilken overførsel sikres ved hjælp af en doseringspumpe 58 og er vist ved pilen F58.

Den opløsning, der forlader forvasketårnet 52, ledes derefter til et filter 59, som vist ved pilen F59, hvilket filter har til funktion at fjerne sod- og røgpartikler, der bortledes, som vist ved pilen F60. Pilen F61 angiver, at opløsningen overføres til et kar 60 med spuns, der har til formål at regulere mængden og derefter, som vist ved pilen F62, til en fordamper 61. Denne fordamper har til funktion at gennemføre en anden koncentrering af opløsningen (den første er gennemført i forvasketårnet 52), og opløsningen føres derefter, som vist ved pilen F63, til et kar 62 med spuns og derefter, som vist ved pilen F64, til et filter 63, der har til funktion at fraskille dels mangansulfatet, der føres til et rum 64, som vist ved pilen F65, og dels koncentreret svovlsyre, der ledes til en beholder 65, som vist ved pilen F66.

Dobbeltlinjerne F67 illustrerer cirkulationen af en kaloritransporterende væske, der transporterer de i udveksleren 51 af de luftformige medier og røgprodukterne afgivne kalorier til fordamperen 61, hvor den endelige koncentrering af svovlsyren finder sted. Den vanddamp, der stammer fra en sådan koncentrering, ledes, som vist ved pilen F67a, til en kondensator 66 og flyder derefter i væskeform, som vist ved pilen F68, til filteret 63, hvor den inkorporeres i mangansulfatbundfaldet, som den atter bringer i opløsning og medtager til rummet 64. Denne opløsning bliver derefter gencirkuleret, som vist ved pilen F69, til bunden af vasketårnet 56. Det bemærkes, at kondensatoren 66 og fordamperen 61 holdes ved reduceret tryk ved hjælp af en vakuumpumpe 67.

Endelig viser passagen F70, at den atmosfæriske luft, der kommer fra vakuumpumpen 67, og som kan indeholde blærer af opløsning, indføres ved bunden af vasketårnet 56.

En sådan fremgangsmåde kan gennemføres på følgende måde:

Ved start af rensningsprocessen indføres ved bunden af tårnet 56 en opløsning af mangansulfat, hvortil der fortrinsvis er sat en lille mængde mangandioxid, der begunstiger reaktionens start.

En sådan opløsning er med fordel fremstillet ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåde.

Denne opløsning bringes i tårnet 56 (som vist ved pilen F56) i kontakt med de i forvasketårnet 52 for sod- og røgpartikler befriede og derefter med atmosfærisk luft blandede og fra rummet 54 kommende luftformige medier, som vist ved F55. Røgprodukternes og de luftformige mediernes svovldioxid opløses i nævnte opløsning under dannelse af et kompleks med formlen $[\text{Mn}^{3+}(\text{SO}_3)_3]^{3-}$ eller lignende, der i nærværelse af den atmosfæriske lufts oxygen frembringer mindst én kraftigt virkende oxidant (måske et mangani-sulfat-kompleks), der hurtigt oxiderer svovldioxidet, der er til stede i opløsningen i fri, ioniseret eller kombineret form, og omdanner det til svovlsyre.

Herved stiger vaskeopløsningens svovlsyre-titer.

Når denne titer når en forud fastsat værdi, således i en periode med kontinueret funktion, påbegyndes ved bunden af tårnet 56 udtagning af en opløsningsmængde svarende til det absorberede svovldioxid. Vaskeopløsningens indhold af svovlsyre forbliver således konstant.

Den således udtagne opløsning føres til forvasketårnet 52, som vist ved F58, der sikrer dels fjernelse af sod- og røgpartikler medrevet af de som vist ved F51 indtrædende luftformige medier, og dels, at denne opløsning undergår en første koncentrering, således at svovlsyretiteren når ca. 40%.

Den vanddamp, der stammer fra en sådan koncentrering, medtages således til vasketårnet 56.

I forvasketårnet 52 foregår i øvrigt en reduktion ved hjælp af svovldioxidet af visse manganforbindelser, der stammer fra valenser højere end 2+, f.eks. Mn^{3+} og Mn^{7+} , og som under visse betingelser kan genere koncentrerings- og separeringsprocesser eller forurene den dannede syre.

Den fra forvasketårnet 52 udtagne opløsning, der, som vist ved F59, passerer til filteret 59, hvor den befries for sod- og røgpartikler, koncentrerer på ny i fordamperen 61 til dannelse ved 65 af koncentreret svovlsyre på ca. 80%. Det mangansulfat, der efter filtrering ved 63 af den fra tårnet 52 kontinuert udtagne opløsning opsamles ved 64, modtager, som vist ved F68, vand stammende fra koncentreringen og kondenseret ved 66, som ovenfor omtalt. En sådan opløsning gencirkuleres til tårnet 56, som vist ved F69. Det skal også bemærkes, at koncentreringen til svovlsyre sker alene ved varmen fra røgprodukterne. Herved vindes ved 65 en salgbar koncentreret svovlsyre, uden at der behøves nogen ydre tilførsel af supplerende kalorier.

For at konkretisere det anførte er der nedenfor anført et ikke-begrænsende konkret eksempel på en vaske- og renseenhed for luftformigt medium udformet i overensstemmelse med en sådan tredje udførelsesform for opfindelsen.

I kedlen 50 forbruges et tungt brændsel Nr. 2 med en svovltiter på 3,5%.

De fra 50 kommende og i udveksleren 51 indtrædende luftformige medier og røgprodukter har en temperatur på 160°C, indeholder et overskud af atmosfærisk

luft på 30% og har følgende sammensætning og mængdemæssige indhold:

CO ₂ :	477 m ³ /time
H ₂ O:	369 "
N ₂ :	3347 "
O ₂ :	214 "
SO ₂ :	7,5 "

dvs. en total mængde på 4414 m³/time.

De fra udveksleren 51 kommende luftformige medier har en temperatur på ca. 100°C og indtræder i forvasketårnet 52, hvorfra de kommer med en temperatur på i det væsentlige 60°C.

I rummet 54 modtager de luftformige medier og røgprodukterne atmosfærisk luft i en mængde på 6000 m³/time.

Ved udløbet af rummet 54 har de luftformige medier følgende sammensætning og mængdemæssige indhold:

CO ₂ :	477 m ³ /time
H ₂ O:	560 "
N ₂ :	8087 "
O ₂ :	1474 "
SO ₂ :	7,5 "

dvs. en total mængde på 10600 m³/time.

De fra tårnet 56, som vist ved F57, kommende luftformige medier har en sammensætning og mængdemæssige indhold i det væsentlige identisk med de ovennævnte, bortset fra:

SO₂ : 1 p.p.m. dvs. 0,01 m³/time.

I en periode med kontinuert funktion har den vaskeopløsning, der passerer, som vist ved F56, følgende sammensætning og mængdemæssige indhold:

Mangan eller ækvivalent MnSO ₄ :	20 g/liter
H ₂ SO ₄	150 ± 10 g/liter
for en mængde på	200 til 400 m ³ /time.

Den opløsning, der kontinuert gencirkuleres i forvasketårnet 52, som vist ved F52, og som sikrer en grundig kontakt mellem røgprodukterne og vaskeopløsningen, har følgende sammensætning og mængdemæssige indhold:

Mangan eller ækvivalent MnSO ₄ :	60 g/liter
H ₂ SO ₄	500 g/liter
for en mængde på	100 m ³ /time.

Den opløsning, der passerer fra forvasketårnet 52 til fordamperen 61, har samme sammensætning som ovenfor nævnt, men en mængde på 65 liter/time.

Svovlsyren vindes ved 65 i en mængde på 20,8 liter/time og har en vægtfylde på 1,73, en koncentration af størrelsesordenen 80% og indeholder ca. 6 g/liter af MnSO_4 , der periodisk må erstattes.

Den opløsning, der vindes ved 64, og som gencirkuleres, som vist ved F69, cirkulerer i en mængde på 200 liter og 3,875 kg MnSO_4 pr. time.

Hvad angår de forskellige apparatorganer, er de fremstillet af materialer, der kan modstå angreb fra de forskellige benyttede væsker, og navnlig af polyvinylchlorid. Nedenfor er anført de væsentligste karakteristika:

Tårn 52:	Højde 3 m, diameter 2 m, fyldning i en højde på 0,75 m af Raschigringe.
Tårn 56:	Højde 3 m, diameter 2,9 m, fyldning i en højde på 1 m af Raschigringe.
Pumpe 57:	Ydelse 200 til 400 m^3/time ved 4 meters højde.
Pumpe 53:	Ydelse 100 m^3/time ved 4 meters højde.
Filter 59:	Af kontinuert type med automatisk vask af filterelementet.
Fordamper 61:	Koncentrerer H_2SO_4 til 80% i et vakuum på 30 mm Hg.
Filter 63:	Af tromletype eller type med horisontale sektioner.
Vakuumpumpe 67:	Ydelse 100 m^3/time ved 30 mm Hg.
Udveksler 51:	Af type med 1 temperaturtrin (160° og 110°C). Kalorietransporterende væske: Olie.
Ventilator 55:	Ydelse 6000 m^3/time ved 50 mm vand.

Det bemærkes, at forvasketårnet 52, foruden at fungere til fjernelse af sod- og røgpartikler medrevet af røgprodukterne, ligeledes sikrer en første koncentration af svovlsyren til 40%. En sådan ejendommelighed gør det således muligt dels kun at anvende en enkelt fordamper 61, og dels at benytte en udveksler 51 med et enkelt temperaturtrin og således med mindre termisk ydeevne end i det tilfælde, hvor forvasketårnet ikke benyttes.

Det er, som allerede omtalt, i forbindelse med den foreliggende opfindelse navnlig konstateret, at reaktionen standser, hvis mængden af svovldioxid overstiger en kritisk værdi, der afhænger af funktionsbetingelserne. Oxidanterne reduceres da, og manganet bringes totalt til værdien 2+.

Det synes logisk at formode, at svovldioxidet fungerer dels som promotor for dannelsen af oxidanterne, og dels som reduktionsmiddel for disse oxidanter, alt efter operationsprocessen. Det forstås derfor, at hvis koncentrationen af svovldioxid er for høj, på et givet sted af vaskekolonnen, bliver disse oxidanter totalt reduceret, og rensningsprocessen standser af sig selv.

Ifølge den foreliggende opfindelse må mængden af svovldioxid, eller anderledes udtrykt af de luftformige medier og røgprodukter, der skal renses, være en funktion af et vist antal andre parametre. Det er i forbindelse med den foreliggende opfindelse konstateret, at nævnte mængde vil være i det væsentlige propor-

tional med kvadratet på oxygenkoncentrationen i de luftformige medier, der indtræder i vaskekolonnen eller -tårnet 5 (fig. 2 og 1) eller 56 (fig. 3).

Det er ligeledes i forbindelse med den foreliggende opfindelse påvist, at mængden af svovldioxid vil være proportional med det dynamiske tilbageholdelsesvolumen for vaskevæsken i vaskekolonnen eller -tårnet 5 eller 56.

Den totale sammenhæng er forklaret nærmere nedenfor.

Det er kendt, at man på det kemiske område definerer tilbageholdelsesvolumenet (i det følgende betegnet V.R.D., "volume de rétention dynamique") som det væskelvolumen, der i hvert øjeblik kontinuert befinder sig i apparatet, når dette forsynes kontinuert med nævnte væske.

En sådan parameter afhænger navnlig af væskemængden samt af de organer, der befinder sig i apparatet.

I tilfælde af vasketårnet 5 eller 56, der benyttes ifølge opfindelsen, afhænger V.R.D. således af mængden af vaskeopløsning og af den i tårnet anvendte fyldning. Specielt er i det tilfælde, hvor denne fyldning består af Raschigringe, V.R.D. navnlig proportionalt med disse ringes overflade.

Ifølge ovennævnte betragtninger kunne det derfor tænkes, at mængden af svovldioxid vil være jo højere, desto højere V.R.D. og oxygenkoncentrationen i de luftformige medier er.

Imidlertid stiger også chargetabene som funktion af V.R.D. og mængden af luftformigt medium.

Det er derfor nødvendigt at fastsætte en grænseværdi for chargetab og at regulere eller bedre optimere de væsentligste parametre for processen som funktion af denne værdi, idet det tages i betragtning, at de fra tårnet 5 eller 56, som vist ved F6 eller F57, kommende rensede luftformige medier ikke må indeholde mere end 20 p.p.m. af svovldioxid, og værdien er i praksis af størrelsesordenen 1 p.p.m.

I udførelseseksemplerne nedenfor er værdien for chargetabet fastsat til 60 mm vand (hvilket svarer til en i en kedel normalt tilladelig værdi), og her ud fra er fastsat de optimale betingelser for opnåelse af et rensat luftformigt medium indeholdende højst 20 p.p.m. af svovldioxid.

Det formodes endvidere, at der i kedlen forbruges et tungt brændsel Nr. 2 med en svovltiter på 3,5%.

Under disse betingelser er der tilvejebragt følgende relation:

$$D = 0,03 (O_2)^2 \times V.R.D. + A$$

hvor

D er mængden af svovldioxid i liter pr. time og pr. m² tværsnit af vasketårn eller -kolonne 5 eller 56.

(O₂) angiver oxygenkoncentrationen i de luftformige medier i % ved indtræden i tårnet 5 eller 56 (beliggende mellem 10 og 21% oxygen).

V.R.D. er angivet i liter opløsning pr. m^2 tårntværsnit.

A er en konstant, der ville svare til mængden af svovldioxid direkte oxideret af oxidanterne i opløsningen uden indledningsvis dannelse af koordinationskomplekserne af mangani-sulfit-type.

Ved kolonner med fyldning af Raschigringe er værdien for A fundet i alle tilfælde at være af størrelsesordenen 550, under de normale funktionsbetingelser.

Ud fra denne eksperimentelt fastlagte relation skal i det følgende forklares metoden til at optimere de forskellige parametre for fremgangsmåden ifølge opfindelsen:

- a) Først fastlægges en fyldning for tårn eller kolonne karakteriseret ved dens geometri og dens specifikke overflade, f.eks. Raschigringe med givne dimensioner.
- b) For forskellige fyldningshøjder bestemmes, pr. kolonnetværsnitsenhed, de mængder luftformige medier og de mængder opløsning, der giver et chargetab på 60 mm vand.
- c) Der bestemmes V.R.D.-værdierne for nævnte fyldning pr. tværsnitsenhed som funktion af opløsningsmængderne for hver fyldningshøjde.
- d) For hver af værdierne for V.R.D. bestemt under (c) beregnes ved hjælp af ovennævnte relation, som funktion af oxygenkoncentrationen, de mængder svovldioxid, der kan oxideres under betingelser for stabil og effektiv funktion.
- e) Den maksimale mængde svovldioxid er jo større, ifølge ovenstående relation, desto højere V.R.D. og oxygenkoncentrationen er, men chargetabet stiger samtidigt. Der bestemmes derfor for hver værdi af V.R.D., ifølge (d), (hvertil svarer en given mængde opløsning og en given fyldningshøjde), den mængde luftformigt medium, der giver et chargetab på 60 mm vand ifølge (b). Til denne mængde luftformigt medium svarer, ifølge (d), en grænsemængde af svovldioxid og en optimal oxygenkoncentration.
- f) De ifølge (e) vundne værdier giver de maksimale enhedsmængder af svovldioxid for forskellige værdier af parametrene: fyldningshøjde, oxygenkoncentration i de luftformige medier, enhedsmængde af opløsning, samtidigt med at chargetabet på 60 mm vand dikteres af kedlens funktionskarakteristika respekteres. Blandt værdierne ifølge (e) vælges den, for hvilken svovldioxidmængden er højst. Til denne mængde svarer bestemte værdier for parametrene: fyldningshøjde, oxygenkoncentration og enhedsmængde af opløsning.
- g) De ifølge (f) definerede værdier angår en tværsnitsenhed på $1 m^2$. Ud fra disse værdier er det let at beregne et rensningsanlæg, der fungerer under optimale betingelser. Hvis der for eksempel betragtes en kedel, der giver en given maksimal svovldioxidmængde (denne mængde kan bestemmes ud fra kedlens maksimale brændselsforbrug pr. time og brændselets maksimale svovlindhold), vil rensningsanlægget blive beregnet på følgende måde:

Fyldningshøjde = bestemt under (f).

Oxygenkoncentration i luftformige medier = værdi bestemt under (f).

Tårntværsnit = $\frac{1 \text{ m}^2 \times \text{maksimal mængde SO}_2 \text{ fra kedlen}}{\text{maksimal mængde SO}_2 \text{ ifølge (f)}}$

Opløsningsmængde = enhedsmængde ifølge (f) x tårntværsnit.

- h) De ifølge (f) definerede parametre er en funktion af fyldningernes egenskaber (specifik overflade, tomrumsgrad ...). I forbindelse med den foreliggende opfindelse er det fastslået, som vist i nedenstående eksempler, at (i tilfælde af Raschigringe) jo større den specifikke overflade er, desto lavere er kolonnevolumener og -højder, og desto større er kolonnetværsnittet. Valget af en fyldning vil være en funktion af de lokale montagebetingelser (navnlig disponibel højde og overflade) og en funktion af sådanne økonomiske betragtninger som pris på materialer.

Opfindelsen skal beskrives nærmere gennem følgende eksempler på den praktiske udøvelse af opfindelsen.

Eksempel 1

Der anvendtes Raschigringe med en diameter på 15 mm og en højde på 15 mm.

Deres specifikke overflade var $292 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Under de optimale betingelser:

Svovldioxidmængden var på $1080 \text{ liter/time/m}^2$ tværsnit.

Den totale mængde luftformigt medium, der passerede ind i tårnet, var på $1300 \text{ m}^3/\text{time/m}^2$ tværsnit.

Deres oxygenkoncentration var på 13 volumenprocent.

Fyldningshøjden var 1 m.

Opløsningsmængden var $40 \text{ m}^3/\text{time/m}^2$ tværsnit.

For et anlæg, der forbrugte 300 kg/time af brændsel Nr. 2 med en titer på 3,5% svovl, havde således vasketårnet følgende karakteristika:

Tværsnit	= 7 m^2
Diameter	= 3 m
Fyldningshøjde	= 1 m
Volumen	= 7 m^3
Opløsningsmængde	= $280 \text{ m}^3/\text{time}$

Eksempel 2

Der anvendtes Raschigringe med en diameter på 25 mm og en højde på 25 mm.

Deres specifikke overflade var $195 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Under de optimale betingelser:

Svovldioxidmængden var $1115 \text{ liter/time/m}^2$ tværsnit.

Den totale mængde luftformigt medium, der passerede ind i tårnet, var $1560 \text{ m}^3/\text{time/m}^2$ tværsnit.

Deres oxygenkoncentration var 13,6 volumenprocent.

Fyldningshøjden var 1,40 m.

Opløsningsmængden var $50 \text{ m}^3/\text{time}/\text{m}^2$ tværsnit.

For et anlæg, der forbrugte 300 kg/time af brændsel Nr. 2 med en titer på 3,5% S, havde således vasketårnet følgende karakteristika:

Tværsnit	= $6,7 \text{ m}^2$
Diameter	= 2,90 m
Fyldningshøjde	= 1,4 m
Volumen	= $9,4 \text{ m}^3$
Opløsningsmængde	= $335 \text{ m}^3/\text{time}$

Eksempel 3

Der anvendtes Raschigringe med en diameter på 50 mm og en højde på 50 mm. Deres specifikke overflade var $98 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Under de optimale betingelser:

Svovldioxidmængden var på 1290 liter/time/ m^2 tværsnit.

Den totale mængde luftformigt medium, der passerede ind i tårnet, var på $1835 \text{ m}^3/\text{time}/\text{m}^2$ tværsnit.

Deres oxygenkoncentration var på 14 volumenprocent.

Fyldningshøjden var på 2,5 m.

Den totale opløsningsmængde var på $65 \text{ m}^3/\text{time}/\text{m}^2$ tværsnit.

For et anlæg, der forbrugte 300 kg/time af brændsel Nr. 2 med en titer på 3,5% S, havde således vasketårnet følgende karakteristika:

Tværsnit	= $5,85 \text{ m}^2$
Diameter	= 2,73 m
Fyldningshøjde	= 2,5 m
Volumen	= $14,6 \text{ m}^3$
Opløsningsmængde	= $380 \text{ m}^3/\text{time}$

Eksempel 4

Der anvendtes ikke Raschigringe og heller ingen anden fyldning, men vaskeopløsningen blev dispergeret i modstrøm med de luftformige medier i tårnet. Dispersionsbetingelserne svarede til en teoretisk specifik fyldningsoverflade på $66 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Under de optimale betingelser:

Svovldioxidmængden var på 1940 liter/time/ m^2 tværsnit.

Den totale mængde luftformigt medium, der passerede ind i tårnet, var på $3400 \text{ m}^3/\text{time}/\text{m}^2$ tværsnit.

Deres oxygenkoncentration var på 15,2 volumenprocent.

Kolonnehøjden var på 4 m.

Opløsningsmængden var på $100 \text{ m}^3/\text{time}/\text{m}^2$ tværsnit.

For et anlæg, der forbrugte 300 kg/time af brændsel Nr. 2 med en titer på

3,5% S, havde således vasketårnet følgende karakteristika:

Tværsnit	= 3,86 m ²
Diameter	= 2,2 m
Kolonnehøjde	= 4 m
Volumen	= 1514 m ³
Opløsningsmængde	= 386 m ³ /time.

Der vandtes således i alle tilfælde et maksimalt indhold på 20 p.p.m. svovldioxid i de rensede luftformige medier, hvorhos chargetabet var 60 mm vand.

Det er klart, at i de ovenfor anførte eksempler kan betingelserne for optimering af rensningsparametrene variere navnlig med de lokale montagebetingelser, uden at man kommer uden for opfindelsens område. Navnlig kan højderne og tværsnittene af vasketårnene variere for en rensningsenhed alt efter nævnte betingelser.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gør det muligt i alle dens udførelsesformer på effektiv måde at sikre rensning af røgprodukter og luftformige medier samtidig med, at der ud fra de udtrukne svovlholdige derivater fremstilles en koncentreret salgbar svovlsyre, der kan anvendes direkte til forskellige formål og kemiske processer. Denne syre indeholder naturligvis spor af mangansulfat, hvilket gør det nødvendigt fra tid til anden at foretage tilførsel af mangansulfat eller -oxider.

Det er ligeledes klart, at flere enheder af den beskrevne type kan forbindes i serie eller parallelt.

I stedet for mangan kan der anvendes cobalt, nikkel eller blandinger deraf i forskellige mængder, eller reaktionen kan podes med ét element og fortsætte med et andet, uden at man kommer uden for opfindelsens område.

Det skal bemærkes, at ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan koncentrationen af svovlsyren eventuelt tilvejebringes ved i stedet for varmen fra røgprodukterne at anvende varme stammende fra en hvilken som helst ydre varmekilde. I så fald kan nævnte varme fra røgprodukterne med fordel anvendes ved udløbet for de rensede luftformige medier med det formål at hæve de luftformige mediernes hastighed og således fremme deres hurtige fordeling i atmosfæren.

Det fremgår således, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen gør det muligt at foretage en effektiv rensning af røgprodukter for svovlholdige forbindelser, samtidigt med at der fremstilles en direkte anvendelig koncentreret svovlsyre.

Fremgangsmåden finder navnlig praktisk anvendelse i industrielle varmeanlæg, der gør brug af brændsler, der kan have et højt indhold af svovlholdige derivater.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fjernelse af svovldioxid fra forbrændingsrøggasser ved hjælp af en vandig manganholdig vaskevæske i nærværelse af oxygen under dannelse af svovlsyre, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en vaskevæske, der er fremstillet ved rystning af 0,5 til 10 g mangandioxid-hydrat, 20 til 500 g mangan-sulfat-hydrat, 100 til 1000 g svovlsyre og den tilstrækkelige mængde vand til 1 liter, hvilken vaskevæske eventuelt anvendes i fortyndet form.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vaskevæskens er filtreret til fjernelse af uopløst mangandioxid.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at der efter en tidsperiode på 30 til 60 minutter fjernes en fraktion af den vandige vaskeopløsning, beliggende mellem en fjerdedel og halvdelen af det totale volumen vaskeopløsning, fra kontakt med røggasserne, hvilken fraktion henstilles i ro i mindst ca. 1 time og derefter påny bringes i kontakt med røggasserne.

4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at der forud for vaskebehandlingen og indføringen af oxygen i røggasserne foretages en forvask af disse, hvilken forvask gennemføres med en fraktion af den vandige vaskeopløsning, der svarer til mængden af oxideret svovldioxid og erstattes med en tilsvarende mængde frisk opløsning, således at vaskeopløsningens svovlsyrekoncentration holdes konstant.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at nævnte fraktion af den vandige vaskeopløsning koncentrerer under nævnte forvask, befries for faste forbrændingspartikler ved filtrering og påny koncentrerer under reduceret tryk, og det herved udfældede mangansulfat fraskilles fra den koncentrerede svovlsyre.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2215177

US patent nr. 2342704.

FIG. 1

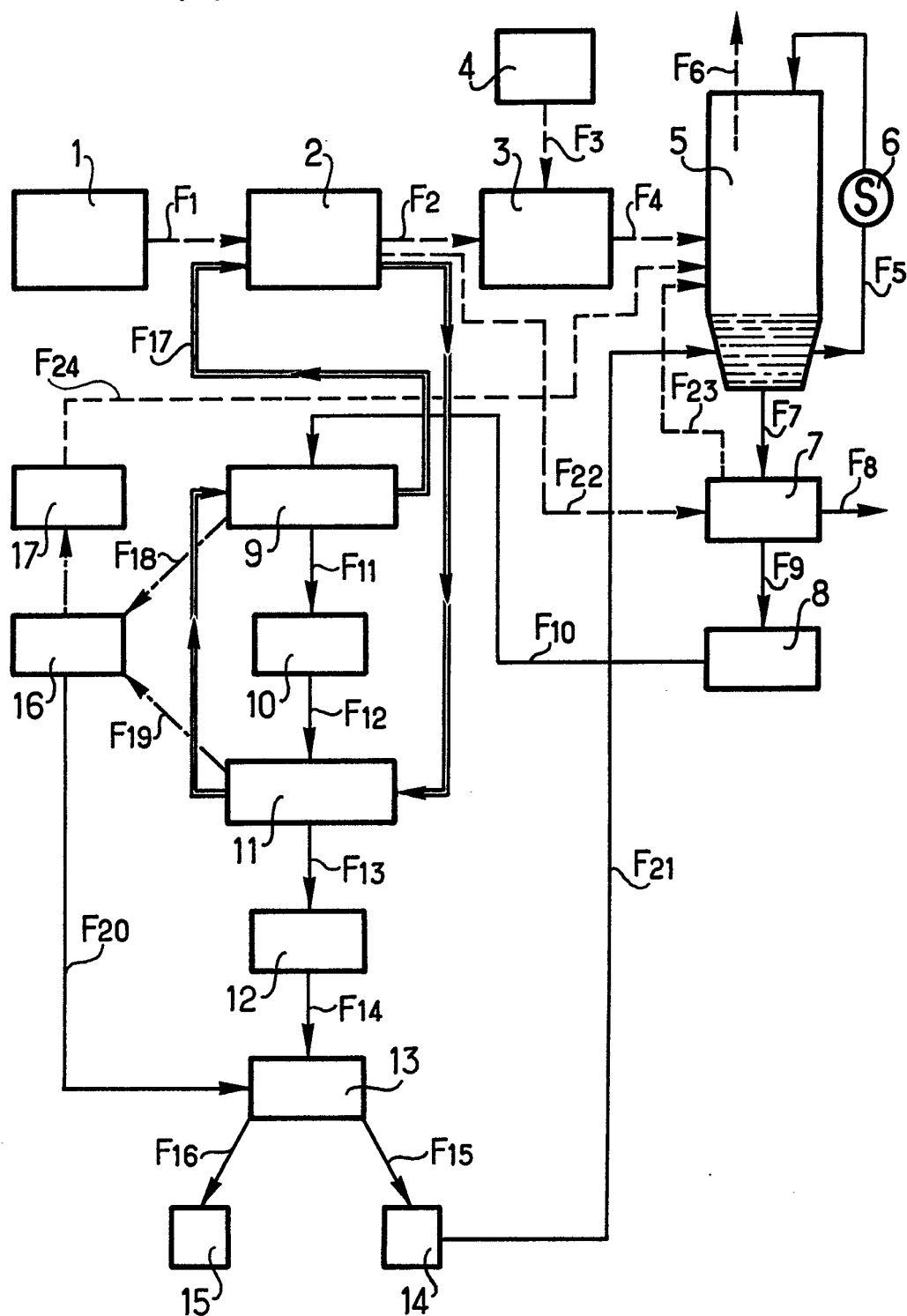


FIG. 2

