

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **218965**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **388636**

(22) Data zgłoszenia: **27.07.2009**

(51) Int.Cl.

B01D 53/34 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/18 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

(54) **Sposób i układ urządzeń do transformacji parametrów gazów poreakcyjnych,
zwłaszcza w technologii bieli tytanowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
31.01.2011 BUP 03/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
27.02.2015 WUP 02/15

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JAN HEHLMANN, Kędzierzyn-Koźle, PL
MACIEJ JODKOWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
DOMINIK BANIA, Kędzierzyn-Koźle, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 218965 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i układ urządzeń do transformacji parametrów gazów poreakcyjnych, zwłaszcza w technologii bieli tytanowej, szczególnie w technologii siarczanowej w węźle rozkładu surowców tytanonośnych za pomocą kwasu siarkowego.

Proces rozkładu surowca jest procesem okresowym. Surowcami tytanonośnymi są: ruda tytanowa - ilmenit, szlaka po wytopie żelaza, bądź mieszanki tych surowców. Rozkład surowca następuje po jego zmieszaniu w reaktorze z kwasem siarkowym, wodą technologiczną jako tzw. „wodą startową” i bezpośrednim doprowadzeniu pary wodnej. Notuje się szybki wzrost temperatury, w przypadku ilmenitu od 160 do 180°C a w przypadku szlaki od 210 do 220°C. W tych warunkach dochodzi do spontanicznego przebiegu egzotermicznej reakcji rozkładu, połączonej z emisją mieszaniny gazowej zawierającej parę wodną, powietrze, krople i mgłą kwasu siarkowego, tlenki siarki SO₂ i SO₃ oraz pyły. W szczycie reakcji, trwającym od 2 do 3 minut w przypadku ilmenitu i do 12 minut w przypadku szlaki, następuje emisja ok. 70 do 80 całkowitej ilości gazów poreakcyjnych, przy czym czas przebiegu samostnej reakcji rozkładu ilmenitu wynosi ok. 1,5 godziny a szlaki do 5 godzin. Po zakończeniu reakcji rozkładu tworzy się stop, który poddaje się ługowaniu wodą a otrzymany siarczan tytanu jest półproduktem do otrzymywania bieli tytanowej. Łączny czas przeprowadzenia jednej szarży wynosi ok. 13 godzin w przypadku ilmenitu i ok. 16 godzin w przypadku szlaki tytanowej. Zwykle bliźniacze reaktory są podłączone do wspólnego komina zaopatrzonego w klapę wyrzutową, zabezpieczającą reaktory przed wzrostem ciśnienia i niekontrolowaną emisją gazów poreakcyjnych w obrębie stanowisk pracy. Wyróżnia się dwa okresy pracy reaktora: okres intensywnej emisji bardzo zanieczyszczonych gazów poreakcyjnych, obejmujący czas od chwili inicjacji reakcji rozkładu do momentu obniżenia ich temperatury do ok. 100°C oraz okres resztkowej emisji gazów obejmujący wszystkie pozostałe operacje technologiczne.

Istotnym problemem instalacji bieli tytanowej jest emisja toksycznych gazów poreakcyjnych w okresach szczytu reakcyjnego. W zależności od stosowanego surowca w okresie szczytu następuje 60 do 70-krotny wzrost prędkości przepływu gazu, co oznacza niemożność efektywnego dostosowania konstrukcji systemu oczyszczania gazów, również ze względu na bardzo duży udział pary wodnej, silnie rozcieńczającej roztwór NaOH, który jest absorbentem SO₂ i SO₃. Zastosowane rozwiązania instalacji oczyszczania gazów odlotowych wg systemu „Dynawave” z dwustopniowym, przeciwprądowym wtryskiem absorbentu okazuje się równie nieskuteczne jak i inne rozwiązania kolumnowe typu rozpryskowego, półkowego bądź z wypełnieniami. Efekt ten wynika z istotnego przekroczenia obszarów pracy co skutkuje zjawiskiem obniżonej efektywności absorpcji SO₂ i SO₃, emisją kropeł i mgły kwasu siarkowego, a także istotnym wzrostem oporów przepływu. Wszystkie te niekorzystne efekty wpływają na wystąpienie emisji gazów procesowych przez klapy awaryjne komina. Prowadząc badania nad możliwością wysokosprawnego oczyszczania gazów technologicznych zawierających parę wodną stwierdzono nieoczekiwanie, że wzrost efektywności absorpcji składników gazowych, eliminację mgły i pyłów w aparacie głównym można uzyskać przez zastosowanie aparatu wstępnego, przeznaczonego głównie do bezprzeponowej kondensacji pary wodnej wpływając na kontrakcyjną redukcję natężenia przepływu strugi i wzrost ciśnień cząstkowych składników, dzięki czemu następuje wzrost chemisorpcyjnej efektywności oczyszczania gazów w aparacie głównym. Efekt ten jest wspomagany poprzez absorpcję, eliminację mgły i pyłów w aparacie wstępnym wyposażonym w wypełnienie generujące barbotażowo - kroplowy bądź emulsyjny reżim pracy, korzystnie w układzie dwusekcyjnym dostosowanym do wysokosprawnej kondensacji pary wodnej w szerokim paśmie zmian parametrów procesowych - gęstości zraszania wodą i natężenia przepływu gazu procesowego.

Sposób transformacji parametrów gazów poreakcyjnych według wynalazku polega na tym, że gazy poreakcyjne powstające w węźle rozkładu surowców tytanonośnych stanowiące wysokotemperaturową mieszaninę pary wodnej, powietrza, SO₂ i SO₃ z dyskretną zawartością zdyspergowanego kwasu siarkowego i pyłów przepływają do aparatu, w którym następuje ich przeciwprądowy przepływ przez zraszane wodą wypełnienie, korzystnie z wytworzeniem reżimu barbotażowo - kroplowego bądź emulsyjnego, przy czym woda pierwotna i woda wtórna podlega ilościowej regulacji za pomocą regulatorów temperatury tak aby temperatura wody wylotowej zawierała się od 60 do 95°C, a temperatura gazów wylotowych zawierała się od 90 do 105°C, w tych warunkach następuje znaczące skraplanie pary wodnej, częściowa absorpcja SO₂ i SO₃, eliminacja kropeł i mgły kwasu siarkowego, odpylenie gazu i silna objętościowa kontrakcja strumienia wylotowego z wytworzeniem lokalnego podciśnienia kontrakcyjnego wspomagającego przepływ transformowanej strugi i prowadzącego do wyeliminowa-

nia spontanicznej emisji strumienia gazów do atmosfery z komina awaryjnego, a jednocześnie eliminacja pary wodnej prowadzi do wzrostu ciśnień cząstkowych SO_2 i SO_3 stwarzając korzystne warunki efektywnej chemisorpcji tych składników w procesie głównego oczyszczania gazu, przyczyniając się także do równoczesnego wzrostu ciśnienia cząstkowego składników inertnych ograniczając tym samym, bądź eliminując zjawisko wtórnego tworzenia mgły kwasu siarkowego w gazach, które są ostatecznie emitowane do atmosfery, zaś woda procesowa jest utrzymywana w obiegu zamkniętym, przy czym temperatura wody wlotowej jest korzystnie utrzymywana w przedziale od 25 do 35°C, jednak nie wyższej od 70°C.

Układ urządzeń według wynalazku charakteryzuje się tym, że posiada aparat wyposażony korzystnie w dwusekcyjne wypełnienie strukturalne, korzystnie komórkowe oraz wielopunktowe zraszacze kolektorowe, przy czym wylot z aparatu połączony jest przewodem z kominem awaryjnej emisji gazów nadmiarowych i kolektorem, zaś na doprowadzeniu wody do zraszacza znajdują się zawory regulacyjne sterowane za pomocą regulatorów temperaturowych współpracujących z czujnikami temperatury wody wlotowej i gazu wylotowego o transformowanych parametrach fizyko - chemicznych.

Natomiast wypełnienie komórkowe znane z patentu PL 101 424, jest umieszczone w aparacie jako jedno bądź dwuwarstwowe, przy czym wielkość szczelin sekcji dolnej wynosi od 1,2 do 2,0 szerokości szczelin wypełnienia w sekcji górnej, a korzystnie stosuje się wypełnienie o przekroju komórek 0,1 x 0,1 m i wysokości od 0,2 do 0,25 m.

Jednocześnie zraszacze są wyposażone w dyspergatory korzystnie trójstopniowe, przy czym króciec zasilający jest korzystnie wyposażony w prostownicę strugi dopasowaną do średnicy króćca zasilającego i długości od 1,5 do 2,0 tej średnicy, zaś w ramie mocowane są stożki dyspergujące, o parametrach geometrycznych zapewniających powstawanie kropeł o średnicy umożliwiającej ich grawitacyjne opadanie w przepływającej strudze gazowej.

Prostownica strugi ma konstrukcję wzdłużnie żebrowanej rury bądź ma konstrukcję kształtki krzyżowej prostej.

W wyniku realizacji sposobu uzyskuje się transformację parametrów fizyko - chemicznych gazów poreakcyjnych, a w tym redukcję objętościowego natężenia przepływu gazów eliminując tym samym awaryjną emisję gazów nadmiarowych w okresie szczytu reakcji rozkładu, a jednocześnie wysoce sprawne odpylenie gazów, eliminację mgły i kropeł kwasu siarkowego i wzrost ciśnień cząstkowych składników gazu podprocesowego - przepływającego do końcowego węzła oczyszczania gazu. Efekt ten wpływa na wzrost skuteczności chemisorpcji SO_2 i SO_3 oraz eliminuje wtórne powstawanie mgły kwasu siarkowego. Ostatecznie rozwiązanie to, stosowane w węźle rozkładu surowców tytanonośnych w technologii bieli tytanowej, pozwala na istotną poprawę warunków ochrony środowiska, eliminując emisję rakotwórczej mgły kwasu siarkowego i destrukcyjnych gazów SO_2 i SO_3 , a także submikronowych pyłów o działaniu kancerogennym.

Wynalazek objaśniono w przykładzie wykonania na rysunkach przy czym fig. 1 przedstawia schemat układu urządzeń do transformacji parametrów gazów poreakcyjnych, fig. 2 przedstawia konstrukcję dyspergatora wody, fig. 3 przedstawia rzut pionowy prostownicy strugi o konstrukcji żebrowanej rury, a fig. 4 przedstawia rzut pionowy prostownicy o konstrukcji kształtki krzyżowej prostej.

Gazy poreakcyjne (**K1**), stanowiące wysokotemperaturową mieszaninę pary wodnej, powietrza, SO_2 i SO_3 , z dyskretną zawartością zdyspergowanego kwasu siarkowego i pyłów, przepływają do aparatu, w którym następuje ich przeciwny przepływ przez zraszczone wodą wypełnienie, korzystnie z wytworzeniem reżimu barbożowego - krołowego bądź emulsyjnego, przy czym woda pierwotna (**K2**) i woda wtórna (**K3**) podlega ilościowej regulacji za pomocą regulatora temperatury (**TC1**) współpracującego z czujnikiem temperatury (**TE1**) umieszczonego w przewodzie wody procesowej (**K4**) i sprzężonego z zaworem (**V1**) umieszczonym na dopływie wody pierwotnej (**K2**) oraz regulatora temperatury (**TC2**) umieszczonego w przewodzie kominowym, korzystnie w łączniku kolektorowym, sprzężonego z zaworem (**V2**) na dopływie wody wtórnej (**K3**), przy czym ilościowa regulacja wody winna spełniać następujące wymogi temperaturowe; (**TC1**) od 60 do 95°C i (**TC2**) od 90 do 105°C przy czym w tych warunkach następuje znaczące skroplenie pary wodnej, częściowa absorpcja SO_2 i SO_3 , eliminacja kropeł i mgły kwasu siarkowego, odpylenie gazów i silna objętościowa kontrakcja strumienia (**K1**) z wytworzeniem lokalnego podciśnienia kontrakcyjnego, wspomagającego przepływ transformowanej strugi (**K5**) i prowadzącego do wyeliminowania spontanicznej emisji strumienia (**K6**) do atmosfery z komina awaryjnego, a jednocześnie eliminacja pary wodnej prowadzi do wzrostu ciśnień cząstkowych SO_2 i SO_3 w strumieniu (**K1**) stwarzając korzystne warunki efektywnej chemisorpcji tych składników w procesie głównego oczyszczania gazu, przyczyniając się także do równoczesnego

wzrostu ciśnienia cząstkowego składników inertnych, ograniczając bądź eliminując zjawisko wtórnego tworzenia mgły kwasu siarkowego w gazach, które są ostatecznie emitowane do atmosfery, zaś woda procesowa jest utrzymywana w obiegu zamkniętym.

Temperatura wody wlotowej (**K6**) i (**K7**) jest korzystnie utrzymywana w przedziale od 25 do 35°C, jednak nie wyższej jak 70°C.

Układ urządzeń do transformacji parametrów gazów poreakcyjnych, zwłaszcza w technologii bieli tytanowej, gdzie w reaktorach (1a), (1b), połączonych kolektorem (2) następuje rozkład surowców tytanonośnych z wytworzeniem siarczanu tytanu i gazów poreakcyjnych charakteryzuje się tym, że posiada aparat (3) wyposażony korzystnie w dwusekcyjne wypełnienie strukturalne (4) i (5), korzystnie komórkowe oraz wielopunktowe zraszacze kolektorowe (6) i (7), przy czym wylot z aparatu połączony jest przewodem (9) z kominem awaryjnej emisji gazów nadmiarowych (10) i kolektorem (11) zaś na doprowadzeniu wody do zraszacza (6) znajduje się zawór regulacyjny (**V1**) sterowany za pomocą regulatora temperaturowego (**TC1**) współpracującego z czujnikiem temperatury (**TE1**) a na doprowadzeniu wody do zraszacza (7) znajduje się zawór regulacyjny (**V2**) sterowany za pomocą regulatora temperaturowego (**TC2**) sprzężonego z czujnikiem temperaturowym (**TE2**).

Układ zawierający wypełnienie komórkowe znane z patentu PL 101 424, przy czym wypełnienie w sekcjach (4) i (5) w przykładzie wykonania stanowi system jedno bądź dwu warstwowy, przy czym wielkość szczelin w sekcji (4) wynosi od 1,2 do 2,0 szerokości szczelin wypełnienia w sekcji (5), zaś korzystnie stosuje się wypełnienie o przekroju komórek 0,1 x 0,1 m i wysokości od 0,2 do 0,25 m. Zraszacze (6) i (7) są wyposażone w dyspergatory (8) korzystnie trójstopniowe, przy czym króciec zasilający (12) jest korzystnie wyposażony w prostownicę strugi (13) bądź (14) dopasowaną do średnicy (d_2) króćca zasilającego i długości od 1,5 do 2,0 d_2 , zaś w ramie (15) mocowane są stożki dyspergujące (16), (17) i (18), przy czym średnica otworów przelotowych (d_3) i (d_4) oraz średnice stożków (d_5), (d_6) i (d_7) są ustalane tak aby grubość warstwy wody, bądź cieczy zraszającej na obrzeżu stożka wynosiła od 1 do $5 \cdot 10^{-3}$ m, natomiast wysokość wycięć brzegowych (h), zagiętych korzystnie pod kątem od 30 do 60° jest taka, aby powstające krople miały średnicę umożliwiającą ich grawitacyjne opadanie w przepływającej strudze gazowej.

Prostownica strugi (13) ma konstrukcję wzdłużnie żebrowanej rury o średnicy d_1 - d_4 , bądź ma konstrukcję kształtki krzyżowej prostej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób transformacji parametrów gazów poreakcyjnych zwłaszcza w technologii bieli tytanowej, w węźle rozkładu surowców tytanonośnych za pomocą kwasu siarkowego, **znamienny tym**, że gazy poreakcyjne (**K1**), stanowiące wysokotemperaturową mieszaninę pary wodnej, powietrza, SO_2 i SO_3 , z dyskretną zawartością zdyspergowanego kwasu siarkowego i pyłów, przepływają do aparatu, w którym następuje ich przeciwprądowy przepływ przez zraszone wodą wypełnienie, korzystnie z wytworzeniem reżimu barbotażowo - krolowego bądź emulsyjnego, przy czym woda pierwotna (**K2**) i woda wtórna (**K3**) podlega ilościowej regulacji za pomocą regulatora temperatury (**TC1**) współpracującego z czujnikiem temperatury (**TE1**) umieszczonego w przewodzie wody procesowej (**K4**) i sprzężonego z zaworem (**V1**) umieszczonym na dopływie wody pierwotnej (**K2**) oraz regulatora temperatury (**TC2**) umieszczonego w przewodzie kominowym, korzystnie w łączniku kolektorowym, sprzężonego z zaworem (**V2**) na dopływie wody wtórnej (**K3**), przy czym ilościowa regulacja wody ma temperaturę (**TC1**) od 60 do 95°C i (**TC2**) od 90 do 105°C przy czym w tych warunkach następuje znaczące skroplenie pary wodnej, częściowa absorpcja SO_2 i SO_3 , eliminacja kropel i mgły kwasu siarkowego, odpylenie gazów i silna objętościowa kontrakcja strumienia (**K1**) z wytworzeniem lokalnego podciśnienia kontrakcyjnego, wspomagającego przepływ transformowanej strugi (**K5**) i prowadzącego do wyeliminowania spontanicznej emisji strumienia (**K6**) do atmosfery z komina awaryjnego, a jednocześnie eliminacja pary wodnej prowadzi do wzrostu ciśnień cząstkowych SO_2 i SO_3 w strumieniu (**K1**) stwarzając korzystne warunki efektywnej chemisorpcji tych składników w procesie głównego oczyszczania gazu, przyczyniając się także do równoczesnego wzrostu ciśnienia cząstkowego składników inertnych, ograniczając bądź eliminując zjawisko wtórnego tworzenia mgły kwasu siarkowego w gazach, które są ostatecznie emitowane do atmosfery, zaś woda procesowa jest utrzymywana w obiegu zamkniętym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperatura wody wlotowej (**K6**) i (**K7**) wynosi od 25 do 35°C, jednak nie wyższa jak 70°C.

3. Układ urządzeń do transformacji parametrów gazów poreakcyjnych, zwłaszcza w technologii bieli tytanowej, gdzie w reaktorach połączonych kolektorem następuje rozkład surowców tytanonośnych z wytworzeniem siarczanu tytanu gazów poreakcyjnych, **znamienny tym**, że posiada aparat (3) wyposażony korzystnie w dwusekcyjne wypełnienie strukturalne (4) i (5), korzystnie komórkowe oraz wielopunktowe zraszacze kolektorowe (6) i (7), przy czym wylot z aparatu połączony jest przewodem (9) z kominem awaryjnej emisji gazów nadmiarowych (10) i kolektorem (11) zaś na doprowadzeniu wody do zraszacza (6) znajduje się zawór regulacyjny (**V1**) sterowany za pomocą regulatora temperaturowego (**TC1**) współpracującego z czujnikiem temperatury (**TE1**) a na doprowadzeniu wody do zraszacza (7) znajduje się zawór regulacyjny (**V2**) sterowany za pomocą regulatora temperaturowego (**TC2**) sprzężonego z czujnikiem temperaturowym (**TE2**).

4. Układ według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wypełnienie w sekcjach (4) i (5) stanowi system jedno bądź dwu warstwowy, przy czym wielkość szczelin w sekcji (4) wynosi od 1,2 do 2,0 szerokości szczelin wypełnienia w sekcji (5), zaś korzystnie stosuje się wypełnienie o przekroju komórek 0,1 x 0,1 m i wysokości od 0,2 do 0,25 m.

5. Układ według zastrz. 3, **znamienny tym**, że zraszacze (6) i (7) są wyposażone w dyspergatory (8) korzystnie trójstopniowe, przy czym króciec zasilający (12) jest korzystnie wyposażony w prostownicę strugi (13) bądź (14) dopasowaną do średnicy (d_2) króćca zasilającego i długości od 1,5 do 2,0 d_2 , zaś w ramie (15) mocowane są stożki dyspergujące (16), (17) i (18), przy czym średnica otworów przelotowych (d_3) i (d_4) oraz średnice stożków (d_5), (d_6) i (d_7) są ustalane tak aby grubość warstwy wody, bądź cieczy zraszającej na obrzeżu stożka wynosiła od 1 do $5 \cdot 10^{-3}$ m, natomiast wysokość wycięć brzegowych (h), zagiętych korzystnie pod kątem 30 do 60° jest taka, aby powstające krople miały średnicę umożliwiającą ich grawitacyjne opadanie w przepływającej strudze gazowej.

6. Układ według zastrz. 5, **znamienny tym**, że prostownica strugi (13) ma konstrukcję wzdłużnie żebrowanej rury o średnicy $d_1 = d_4$, bądź ma konstrukcję kształtki krzyżowej prostej.

Rysunki

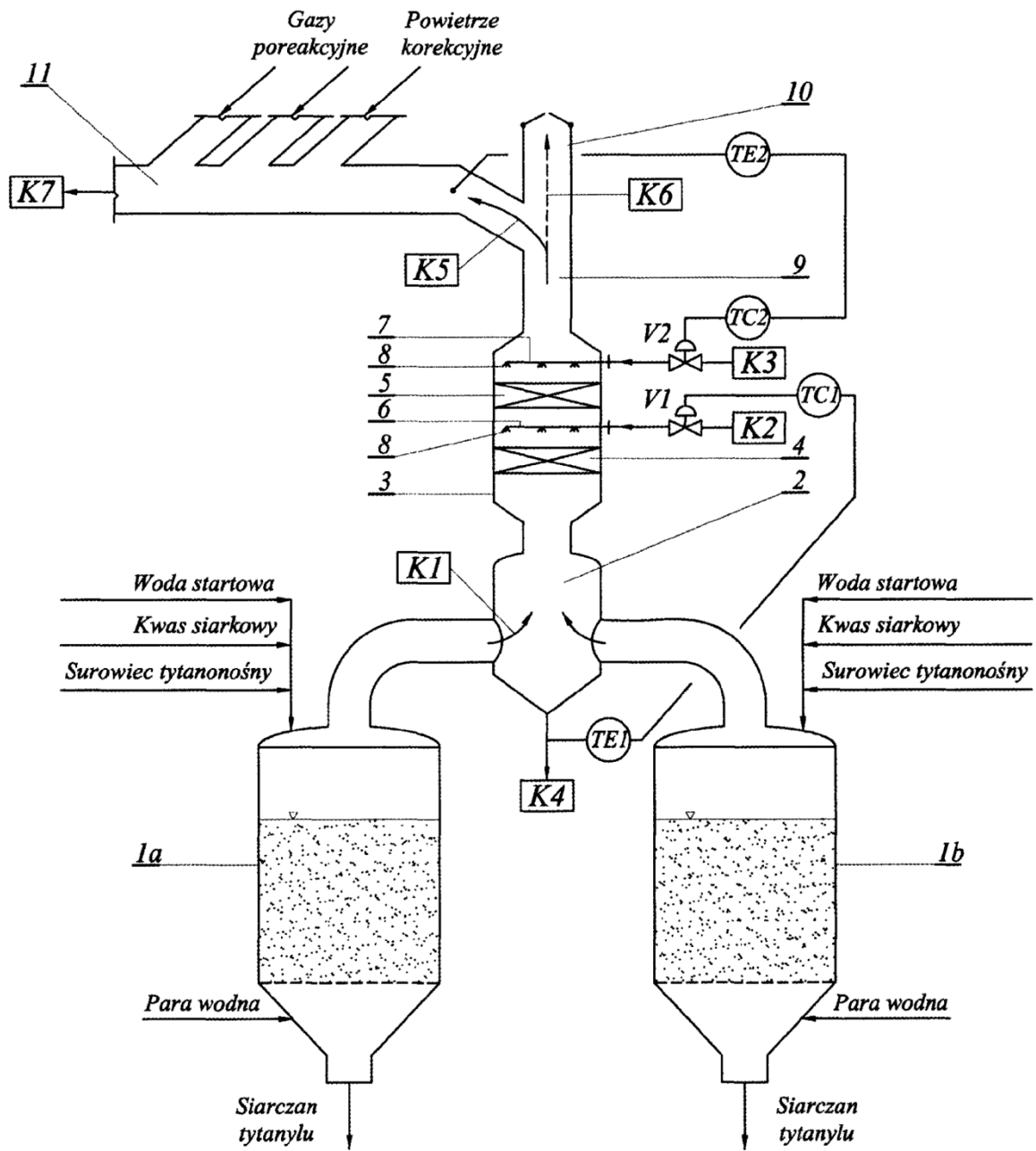


Fig.1

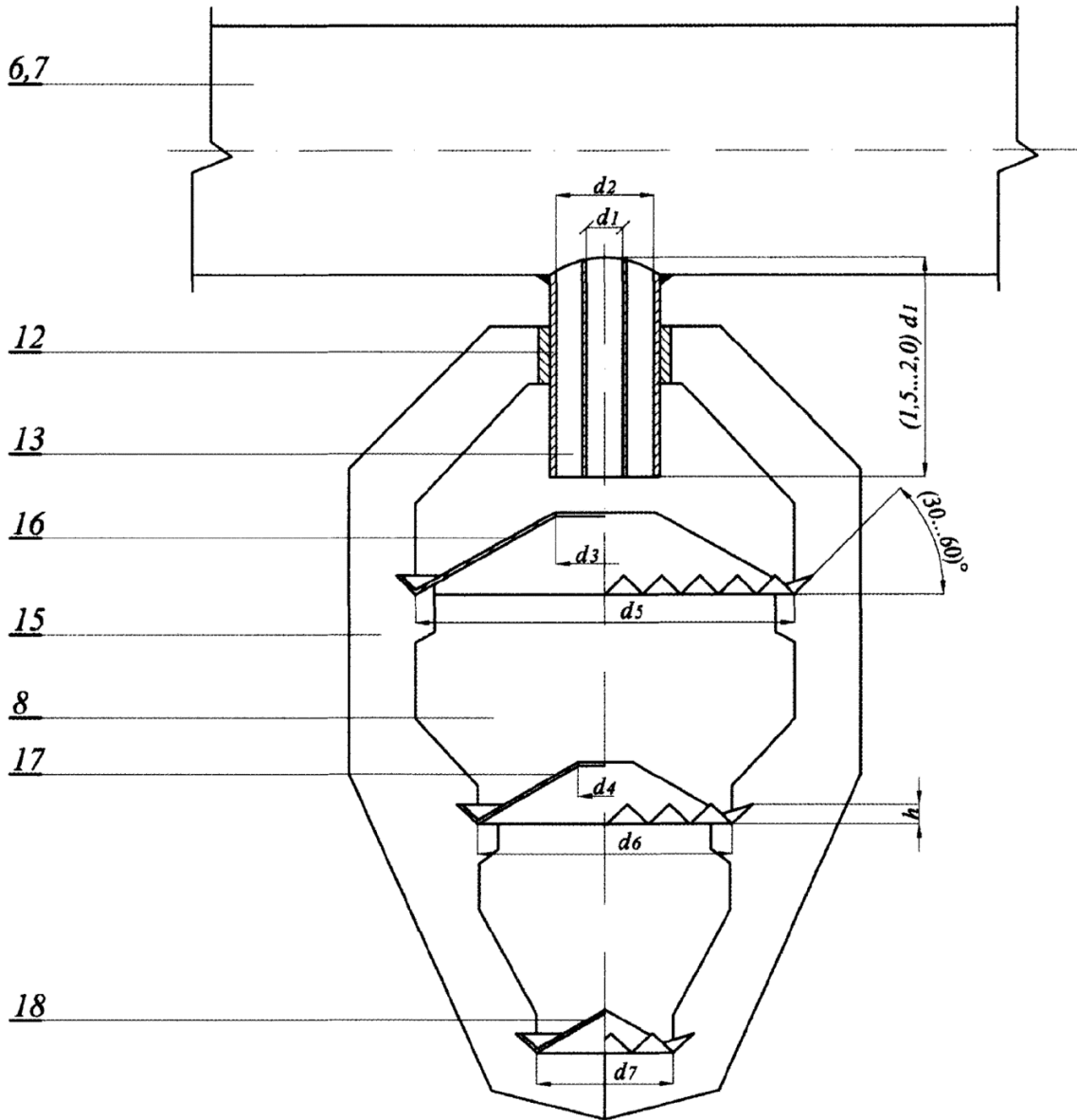


Fig.2

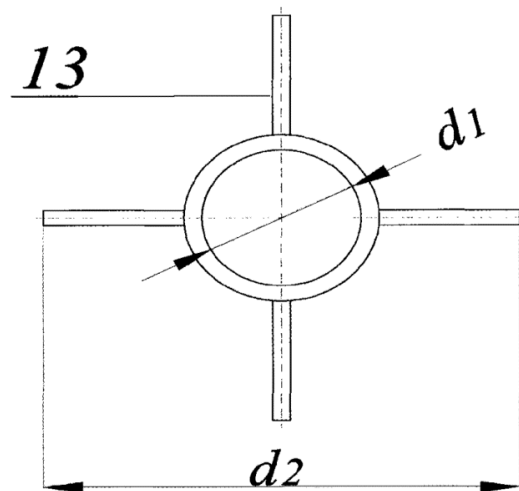


Fig. 3

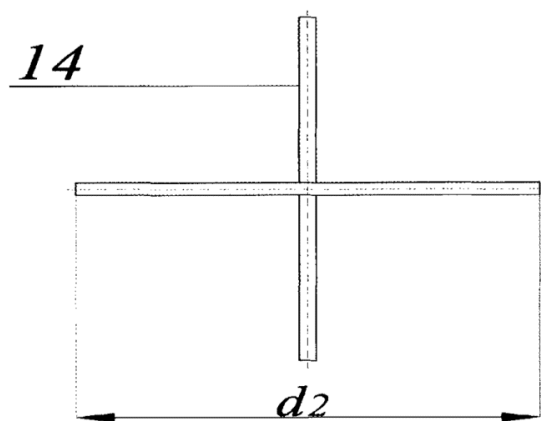


Fig. 4