



④ Sposób oczyszczania gazów, zwłaszcza spalinowych, na sorbencie węglowym

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
15.11.1993 BUP 23/93

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.12.1995 WUP 12/95

⑦③ Uprawniony z patentu:
Baran Grażyna, Wrocław, PL
Dębowski Zygmunt, Katowice, PL
Pawlak Stanisław, Katowice, PL
Szarawara Józef, Gliwice, PL
Anioł Stanisław, Gliwice, PL

⑦② Twórcy wynalazku:
Grażyna Baran, Wrocław, PL
Zygmunt Dębowski, Katowice, PL
Stanisław Pawlak, Katowice, PL
Józef Szarawara, Gliwice, PL
Stanisław Anioł, Gliwice, PL

⑦① 1. Sposób oczyszczania gazów, zwłaszcza spalinowych, na sorbencie węglowym, w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że gazy poddawane oczyszczaniu wprowadza się od góry do złoża sorbentu z prędkością zapewniającą kontakt ze złożem przez co najmniej 5 sekund, utrzymując w całym złożu temperaturę najkorzystniej 120 - 140°C i kontrolując stężenie SO₂ w gazach oczyszczonych i w momencie, gdy zaczyna ono przekraczać wartość dopuszczalną przerywa się dopływ gazów od góry i przepuszcza się przez złożo od dołu rozcieńczony kwas siarkowy oraz odbiera znad złoża dobraną ilość kwasu siarkowego o około dwukrotnie wyższym stężeniu, po czym dalej je przepłukuje w obiegu zamkniętym, kierując teraz kwas siarkowy znad złoża do kwasu siarkowego rozcieńczonego i wreszcie spuszcza go tam, a następnie przemywa złożo wodą z góry do dołu, a popłuczyny dodaje do rozcieńczonego kwasu siarkowego, po czym od góry do złoża ponownie doprowadza się gazy przeznaczone do oczyszczania.

Sposób oczyszczania gazów, zwłaszcza spalinowych, na sorbencie węglowym

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania gazów, zwłaszcza spalinowych, na sorbencie węglowym, w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że gazy poddawane oczyszczaniu wprowadza się od góry do złoża sorbentu z prędkością zapewniającą kontakt ze złożem przez co najmniej 5 sekund, utrzymując w całym złożu temperaturę najkorzystniejszą 120 - 140°C i kontrolując stężenie SO₂ w gazach oczyszczonych i w momencie, gdy zaczyna ono przekraczać wartość dopuszczalną przerywa się dopływ gazów od góry i przepuszcza się przez złożę od dołu rozcieńczony kwas siarkowy oraz odbiera z dna złoża dobraną ilość kwasu siarkowego o około dwukrotnie wyższym stężeniu, po czym dalej je przepłukuje w obiegu zamkniętym, kierując teraz kwas siarkowy z dna złoża do kwasu siarkowego rozcieńczonego i wreszcie spuszcza go tam, a następnie przemywa złożę wodą z góry do dołu, a popłuczyny dodaje do rozcieńczonego kwasu siarkowego, po czym od góry do złoża ponownie doprowadza się gazy przeznaczone do oczyszczania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że równocześnie podczas adsorpcji SO₂ wprowadza się do złoża, na wysokości około 1/3 od dołu, wodę amoniakalną w stosunku molowym 1:1,5 - 1:4.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że złożę z sorbentu zawiera granulowany węgiel aktywny, o średnicy 3 - 8 mm, masie nasypowej 400 - 500 g/dm³ i nasiąkliwości wodą 0,65 - 0,75 cm³/g.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazów, zwłaszcza spalinowych, na sorbencie węglowym, znajdujący zastosowanie do usuwania dwutlenku siarki, tlenków azotu lub równocześnie obu tych zanieczyszczeń.

Do usuwania dwutlenku siarki ze spalin lub gazów odlotowych stosuje się metody chemiczne suche, półsuche lub mokre.

Znane ze stosowania metody suche polegają na wiązaniu dwutlenku siarki związkami wapnia bądź związkami wapnia i magnezu, np. dolomitem. Do komory paleniskowej kotła wprowadza się, najlepiej w strefie temperatury 900 - 950°C, zmielony addytyw w stosunku Ca : S w zakresie 3 : 1. Cała ta masa kierowana jest na elektrofiltry, co podnosi kilkakrotnie ich obciążenie. W rezultacie sprawność tej metody wynosi 40 - 60% redukcji SO₂, zaś powstający siarczan wapnia stanowi wraz z żużlem i pyłami odpad paleniskowy.

Metoda półsucha polega na usuwaniu tlenków siarki w dwóch miejscach instalacji kotłowej, w komorze paleniskowej i w dobudowanej komorze z kotłem, gdzie wprowadza się wodę w odczynie alkalicznym, w której pochłaniane są nieprzereagowane w komorze z paleniskowej resztki SO₂. Równocześnie z gazem spalinowym zawierającym część SO₂ do wody o odczynie alkalicznym przedostają się pyły, które osiadają w urządzeniu, zatykając je.

Metody mokre polegają między innymi na usuwaniu dwutlenku siarki ze spalin lub gazów odlotowych poprzez wiązanie SO₂ w roztworach wodorotlenku wapnia bądź na absorpcji SO₂ w rozcieńczonym roztworze wodnym kwasu siarkowego, zawierającym katalizator utleniania. Ta druga metoda, znana jest z polskiego patentu nr 88952, według którego w etapie absorpcji gaz styka się w przeciwnym kierunku z roztworem wodnym kwasu siarkowego w temperaturze 40 - 95°C, zawierającym rozpuszczony tlen w obecności jako katalizatora jonów Fe⁺⁺⁺ lub Fe⁺⁺ i Mn⁺⁺, po czym do roztworu reakcyjnego doprowadza się tlen lub powietrze. Powstający kwas siarkawy utlenia się do kwasu siarkowego w obecności katalizatora, regenerowanego przez utlenianie. Część rozcieńczonego kwasu siarkowego, zawierającego rozpuszczony tlen, zwraca

się do etapu absorpcji. Pozostały roztwór uzupełnia się wodą i poddaje reakcji z jonami wapnia, roztwór macierzysty zawraca, a wytworzony w wyniku reakcji gips stanowi odpad.

Wymienione sposoby charakteryzują się dużą ilością odpadów stałych najczęściej w postaci gipsu lub gipsu wymieszanego z popiołami i odpadami paleniskowymi, w metodach suchych, trudnych do zagospodarowania, stanowiących zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Do znanych ze stosowania metod usuwania ze spalin lub gazów odlotowych tlenków azotu należy metoda polegająca na redukcji tlenków azotu amoniakiem w reakcji katalitycznej. Katalizatorami są najczęściej tlenki metali, zwłaszcza tlenek wanadu. Proces prowadzony jest w temperaturze 270 - 600°C, co stanowi niedogodność z powodu konieczności podgrzewania gazów i wiąże się ze znacznymi stratami ciepła.

Z polskiego opisu patentowego nr 129753 znany jest sposób odzyskiwania tlenków azotu z mieszaniny gazowej zawierającej między innymi tlenki azotu i tlen, który polega na tym, że gaz i ciecz zraszająca, którą stanowi woda lub wodny roztwór kwasu azotowego, przepuszcza się we współprądzie, przeciwprądzie lub prądzie skrzyżowanym przez złożę sorbentu węglowego, korzystnie węgla aktywnego, w temperaturze 2 - 80°C, przy ciśnieniu 90 - 1200 kPa. Stosuje się złożę składające się z kilku warstw oddzielonych wolnymi przestrzeniami, w których tlenek azotu NO jest całkowicie lub częściowo utleniony do dwutlenku azotu NO₂.

Obie przytoczone metody usuwania NO_x wymagają oddzielnej instalacji.

Z polskiego zgłoszenia nr 278217 znany jest sposób oczyszczania gazów odlotowych z dwutlenku siarki, tlenków azotu i popiołów lotnych, polegający najpierw na schłodzeniu gazów odlotowych, a następnie na ich kontraktowaniu z rozpylonym roztworem alkalicznym, podczas którego następuje absorpcja SO₂ i NO_x. Oczyszczone gazy wyrzucane są do atmosfery, a roztwór posorpcyjny z zawieszoną popiołów lotnych filtruje się i kieruje ponownie do kontaktu z oczyszczanymi spalinami, w ciągłej recyrkulacji. W metodzie tej zachodzi jednak konieczność okresowego usuwania roztworu posorpcyjnego.

Z publikacji: E. Richter, K. Knoblauch i H. Güntgen: Gas Separation and Purification Vol. 1, 1987, September, znana jest metoda oczyszczania spalin z dwutlenków siarki i tlenków azotu, polegająca na przepuszczaniu spalin przez złożę sorbentu węglowego, na którym następuje adsorpcja SO₂ i NO_x. SO₂ zostaje zaadsorbowany na powierzchni węglowej, a następnie utleniony do SO₃ wolnym tlenem znajdującym się w spalinach, przy czym reakcja ta jest katalizowana powierzchnią węglową. Utworzony w ten sposób SO₃ w obecności pary wodnej, znajdującej się w spalinach, tworzy kwas siarkowy. Tlenki azotu natomiast redukuje się do wolnego azotu i pary wodnej za pomocą gazowego amoniaku. Reakcja ta katalizowana jest również przez powierzchnię sorbentu. Powyższy sposób realizowany jest na niestacjonarnym złożu przesypowym, sprzężonym z instalacją do desorpcji, co wymaga bardzo skomplikowanego układu przesypowego i transportowego pracującego w temperaturze powyżej 380°C, jaka jest wymagana dla desorpcji. W tych warunkach następuje redukcja SO₃ do SO₂, w której reduktorem jest węgiel pierwiastkowy sorbentu węglowego. Zużycie sorbentu wynosi około 10% masy każdego cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnego. Ponadto występuje tu konieczność ponownego zagospodarowania SO₂.

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania gazów, zwłaszcza spalinowych, na sorbencie węglowym, w podwyższonej temperaturze.

Istota wynalazku polega na tym, że gazy poddawane oczyszczaniu wprowadza się od góry do złoża sorbentu z prędkością zapewniającą kontakt ze złożem przez co najmniej 5 sekund, utrzymując w całym złożu temperaturę najkorzystniej 120 - 140°C i kontrolując stężenie SO₂ w gazach oczyszczonych. W momencie gdy zaczyna ono przekraczać wartość dopuszczalną przerywa się dopływ gazów od góry, natomiast od dołu przepuszcza się przez złożę rozcieńczony kwas siarkowy i odbiera z dna złoża dobraną ilość kwasu siarkowego o około dwukrotnie wyższym stężeniu i dalej przepłykuje złożę w obiegu zamkniętym, kierując teraz kwas siarkowy z dna złoża do kwasu siarkowego rozcieńczonego i wreszcie spuszcza go tam. Następnie złożę przemywa się wodą z góry do dołu, a popłuczyny łączy z kwasem siarkowym rozcieńczonym, po czym od góry złoża ponownie doprowadza się gazy przeznaczone do oczyszczania.

Gdy gazy zawierają tlenki azotu, równocześnie z adsorpcją SO₂ wprowadza się złoża, na wysokości około 1/3 od dołu, wodę amoniakalną w stosunku molowym 1:1,5 - 1:4, stosowanie do stężenia NO_x w gazach przeznaczonych do oczyszczania.

Korzystne jest stosowanie złoża utworzonego z granulowanego węgla aktywnego, o średnicy 3 - 8 mm, masie nasypowej 400 - 500 g/dm³ i nasiąkliwości wodą 0,65 - 0,75 cm³/g.

Sposób według wynalazku jest sposobem bezodpadowym, ponieważ odbierany ze złoża kwas siarkowy mający stężenie 25 - 30% jest produktem handlowym, zaś sorbent węglowy może być bez ograniczeń regenerowany i używany na nowo, gdyż podczas procesu praktycznie nie zużywa się. Pełni on, jak wiadomo, równocześnie rolę katalizatora w procesie utleniania SO₂ do SO₃ i w procesie redukcji NO_x do wolnego azotu, który wraz z gazami już oczyszczonymi odprowadzany jest do atmosfery.

Proces redukcji NO_x do N₂ może być prowadzony równocześnie z procesem adsorpcji SO₂, gdyż okazało się, że sorbent węglowy, obciążony kwasem siarkowym nawet w ilości 15 - 20% objętości porów, wykazuje jeszcze dobre właściwości katalizowania reakcji redukcji, w tej samej temperaturze co cały proces, dzięki czemu nie ma potrzeby różnicowania temperatur w złożu.

Realizacja sposobu zgodnego z wynalazkiem może przebiegać na dwóch i więcej złożach sorbentu węglowego, dzięki czemu można prowadzić oczyszczanie gazów z SO₂ i NO_x metodą ciągłą, naprzemiennie regenerując jedno złoże i prowadząc adsorpcję w drugim lub pozostałych.

Procesy, zarówno przemiany SO₂ do H₂SO₄, jak też redukcji NO_x do wolnego azotu, są procesami egzotermicznymi, dzięki czemu do urządzenia nie potrzeba doprowadzać energii cieplnej, w odróżnieniu do metod katalitycznych. Również regeneracja złoża jest procesem egzotermicznym dzięki czemu sposób według wynalazku jest wybitnie energooszczędny, zaś wydzielane ciepło może być ewentualnie odzyskiwane w znany sposób.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d. Zanieczyszczony gaz ma skład:

SO₂ - 0,10% obj.

O₂ - 6,50% "

H₂ - 9,80% "

NO_x - 0,02% "

N₂ - do 100% obj.

Gaz kieruje się z prędkością 700 dm³/h na złoże sorbentu, utworzone z węgla aktywnego granulowanego, o średnicy granул 4 - 6 mm, masie nasypowej 450 g/dm³ i nasiąkliwości wodą 0,72 cm³/g, mające wysokość 100 cm i masę 865 g. Przez cały czas utrzymuje się w złożu temperaturę 125°C i kontroluje w gazach oczyszczonych, wychodzących ze złoża stężenie SO₂ i NO_x. Przez 51 godzin od rozpoczęcia procesu w oczyszczonych gazach nie stwierdza się obecności SO₂, następnie przez 14 godzin stężenie utrzymuje się na poziomie 0,01% obj., po czym w ciągu 3 dalszych godzin wzrasta do wartości 0,03% obj. Sorpcja SO₂ przez złoże wynosi po 5 godzinach 11,84 g/kg, po 51 godzinach 119,94 g/kg, a po 70 godzinach 158,31 g/kg. Równocześnie z rozpoczęciem przepuszczania zanieczyszczonego gazu przez złoże podaje się do niego na wysokości 34 cm, licząc od dołu, wodę amoniakalną o stężeniu 34% masowych, z prędkością 1,5 g/h. Uzyskuje się redukcję NO_x w granicach 72-77% objętościowych.

Po 70 godzinach adsorpcji zatrzymuje się dopływ gazu do złoża sorbentu węglowego i przystępuje do regeneracji. Złoże studzi się do temperatury 60°C, przepuszczając przez nie powietrze i od dołu wtłacza kwas siarkowy o gęstości 1,10 g/cm³, z prędkością 0,07 dm³/minutę. U góry złoża odbiera się, do odrębnego zbiornika, 0,5 dm³ kwasu siarkowego o gęstości 1,19 g/cm³ i złoże płucze dalej w obiegu zamkniętym przez 60 minut. Następnie spuszcza się ze złoża kwas siarkowy i gromadzi w zbiorniku kwasu siarkowego o niższym stężeniu. Z kolei od góry złoże przemywa się wodą w ilości 0,8 dm³, a popłuczyny również doprowadza do zbiornika kwasu siarkowego o niższym stężeniu.

Do płukania używa się 3 dm³ H₂SO₄ o gęstości 1,10 g/cm³, po skończeniu przemywania w zbiorniku kwasu o niższym stężeniu otrzymuje się 2,2 dm³ o gęstości 1,11 g/cm³, zaś po dodaniu popłuczyn z powrotem otrzymuje się 3 dm³ kwasu siarkowego o gęstości 1,10 g/cm³.

Na samym początku regeneracji temperatura w ciągu 5 minut wzrasta do 155°C, a następnie podczas 15 minut obniża się do 60°C i utrzymuje na tym poziomie do końca procesu.

Po zregenerowaniu przez złoże rozpoczyna się ponowne oczyszczanie gazu w następnym cyklu adsorpcji.