



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00099**

(22) Data de depozit: **12/02/2015**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2015 BOPI nr. **12/2015**

(71) Solicitant:
• GRUP MIR S.R.L. TIMIȘOARA,
CALEA ARADULUI NR. 8, ET. 1, AGN
BUSINESS CENTER, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• POP ALEXANDRU, STR.IZLAZULUI NR.4,
BL.A 1, SC.2, AP.38, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;
• PUŞCAŞ IOAN, STR. AXENTE SEVER
NR 3, OCNA MUREŞ, AB, RO;
• NEGREA PETRU, ALEEA CRISTALULUI
NR. 14, AP. 3, TIMIȘOARA, TM, RO;

• STOIAN ANDREI-VLAD, BD. CAROL I
NR. 62, ET.5, AP. 18, SECTOR 2,
BUCUREŞTI, B, RO;
• FILIPESCU LAURENTIU,
STR.SIRENELOR NR.10-12, SC.B, AP.19,
SECTOR 5, BUCUREŞTI, B, RO

(74) Mandatar:
CABINET M.OPROIU - CONSILIERE ÎN
PROPRIETATE INTELECTUALĂ S.R.L.,
STR.POPA SAVU NR.42, PARTER,
SECTOR 1, BUCUREŞTI

(54) PROCEDEU DE DESULFURIZARE UMEDĂ A GAZELOR REZIDUALE ACIDE ȘI TEHNOLOGIE INTEGRATĂ DE VALORIZICARE A SUSPENSIEI RESULTATE DUPĂ DESULFURIZARE

(57) Rezumat:

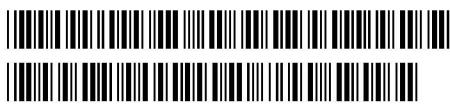
Invenția se referă la un procedeu de desulfurare umedă a gazelor reziduale acide. Procedeul conform inventiei constă în contactarea gazelor reziduale acide, conținând SO₂ și/sau alte componente acide, cu suspensia apoasă a agentilor de desulfurizare, conținând în compoziția acestora 15...20% MgO, la o temperatură de 40...90°C, în rapoarte molare de 1:1,05 între cantitatea de SO₂ eliminată din gazele procesate și cantitatea totală de CaO și MgO alimentată cu suspensia

agentului de desulfurare, din care rezultă gips cu puritate ridicată, și soluție de sulfat de magneziu, care se valorifică sub formă de sulfat de magneziu de uz industrial, hidroxid de magneziu, oxid de magneziu, carbonat și carbonat bazic de magneziu.

Revendicări: 5

Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările continute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIAL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI	
Cerere de brevet de inventie	
Nr. a.	2015 00099
Data depozit	12 -02- 2015

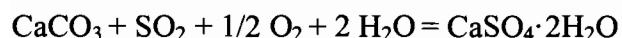
OFICIAL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI	
Cerere de brevet de inventie	
Nr.	
Data depozit	

PROCEDEU DE DESULFURIZARE UMEDA A GAZELOR REZIDUALE ACIDE SI TEHNOLOGIE INTEGRATA DE VALORIZARE A SUSPENSIEI REZULTATE DUPA DESULFURIZARE

Invenția se referă la un procedeu de desulfurizare umeda a gazelor reziduale încarcate cu bioxid de sulf și alte combinații acide de origine minerală sau organică. Procedeul constă în suspendarea în apă tehnologică a materialului absorbant din clasele calcar magnezitice, calcar dolomitice și calcar brucitice, dolomit, magnezit, brucit, olivina și serpentina sau amestecurile lor în stare micronizată sau nemicronizată, urmată de contactarea suspensiei rezultate cu gazele încarcate în poluanți acizi până la neutralizarea totală a componentelor acide din gaze și epuizarea capacitatii de neutralizare a materialului absorbant, precum și de procesarea ulterioară a produsilor de reacție în faze tehnologice distințe până la obținerea de produse vândabile.

Se cunosc numeroase procedee de desulfurizare a gazelor reziduale cu conținut de SO_x , NO_x și alte componente acide minerale sau organice, bazate pe procedee uscate sau umede de absorție/adsorbție cu reacție chimică, folosind ca agenți de desulfurizare materiale minerale alcaline din clasa calcarelor mai mult sau mai puțin pure, conform brevetelor US3808321/1974, US4552683/1985 și US2006070561/2006.

Procedeele curente de desulfurizare a gazelor reziduale provenite din arderea carbunilor fosili în unitatile de productie a energiei electrice prin procedeul umed sunt bazate pe reacția:



care are loc în fază lichida după absorbtia SO_2 din gaze și oxidarea fortată a sulfitilor formati initial cu oxigenul din aerul insuflat în absorber.

Procedeele curente de desulfurizare a gazelor reziduale prin procedeul umed constau în absorbtia oxidativa a SO_2 în suspensiile de carbonat de calciu natural (calcar) fin maruntit, pulverizate în absorbere multietajate special proiectate pentru acest process, cu și fără recircularea suspensiilor de carbonat de calciu, cu și fără oxidarea fortată cu aer a suspensiilor folosite, cu și fără adăugare de aditivi suplimentari pentru intensificarea amestecarii trifazice (gaz-lichid-solid) și a reacțiilor chimice, precum și pentru finisarea cristalizării sulfatului de calciu ca dihidrat și atingerea randamentelor rezonabile de îndepartarea a SO_2 , respectiv, a



Grup MIR Timisoara SC
GRUP-MIR SRL
ROMANIA
Irina Marica Miron

randamentelor maxime de consum a CaO activ din calcar. Brevetul JP3361775 /2000 recomanda maruntirea calcarului pana la dimensiuni de ordinul 0,01 –0,10 mm si o suprafata specifica de cel putin 30 m²/g, iar brevetele US4836991/1989 si US5168065/1992 precizeaza principalii parametrii tehnologici ai procesului, precum si modul uzual de reglare si control a acestor parametri.

Sunt cunoscute numeroase variante de realizare a fluxului de productie, conform brevetelor US3966878/1976, US4600570/1986, WO9416797/1994, KR20100138644 /2009, CN202844870/2012, CN202724993/2012, CN103446866 /2013, US8663585/2014 si mai multe tipuri de reactoare in care are loc absorbtia si oxidarea SO₂ din gazele reziduale, conform brevetelor GB1410037/1972, RU2149679/2000, CN201313032 /2008, JP2009220021 /2008, CN201586442/2009, CN101862587/2010, CN101934195/2010, JP2012020216 /2010, CN102225308 /2011, JP2012239958/2011, CN103301727 /2013, CN203183915 /2013, CN103752164/2014.

Sunt cunoscute numeroase procedee de intensificare a tuturor proceselor fizice si chimice implicate in tehnologia de eliminare a SO₂ din gazele de ardere rezultate in unitatile de productie a energiei electrice din carbuni fosili prin procedeul umed. Dintre acestea cele mai importante sunt: a) Stabilizarea suspensiei de carbonat de calciu pentru asigurarea omogenitatii si fluiditatii acesteia, precum si pentru prevenirea spumarii si a formarii crustelor pe traseele de curgere si in dipozitivele de dispersie a suspensiei in fluxul de gaze; b) Introducerea agentilor sinergici pentru accelerarea proceselor de transfer de masa, accelerarea cristalizarii sulfatului de calciu ca dihidrat si a imbunatatirii filtrabilitatii acestuia, precum si pentru favorizarea umectarii si a dizolvarii particulelor de carbonat de calciu in vederea obtinerii de randamente maxime de utilizare a calcarului; c) Introducerea agentilor de oxidare pentru a accelera oxidarea sulfitilor la sulfati in faza lichida si pentru a mari viteza globala a procesului de desulfurizare, respectiv, pentru micsorarea continutului de SO₂ in gazele eliberate in atmosfera. Brevetul CN102773003/2012 descrie un procedeu de marire a stabilitatii suspensiei prin micsorarea viscozitatii acesteia cu un stabilizant format din 25-45 parti polycarboxylat organic si 10-20 parti of de polifosfat metalic, iar brevetul WO 2013082856/2012 propune ca dispersant un amestec de 15-40 % formiat de sodiu (dispersantul propriu zis) si 15-40 % antispumat organic. Numarul de agenti sinergici propusi este mare, iar compozitia acestora este foarte diversificata. Dintre agentii sinergici anorganici

pot fi mentionati: perboratul de sodiu (brevet CN102327737/2012) si tiosulfatul de sodiu (brevet US4994246/1991). Actiunea acestora consta in marirea vitezei si a randamentului de oxidare a sulfitilor. Agentii sinergici de natura organica recomandati sunt: esterii alchil-succinici cuplati cu umectanti organici (brevet TW200944285/2009), acizii organici rezultati la fabricarea ciclohexanonei (brevet TW243418/1995), acizii organici si sarurile lor (brevet CN102380301/2012). esteri ai acizilor alchil-sulfonici cuplati cu umectanti organici (brevet CN101574615/2009), precum si compusii organici carboxilati si hidroxicarboxilati (brevet CN102974209/2013). Actiunea acestora este multipla: maresc randamentul global de desulfurizare, maresc randamentul de transformare al calcarului, maresc viteza de oxidare a sulfitilor, modifica pH-optim al reactiei principale, maresc umectabilitatea calcarului si scad consumurile energetice. Actiunea comună a agentilor sinergici organici si anorganici intensifica efectele scontate. Dintre formularile complexe ale acestora pot fi citate: acid caproic, acid glutaric si polixiloxani cuplati cu clorura de magneziu (brevet CN102000491/2010), acid adipic, sarurile acestuia si surfactanti organici cuplati cu saruri ale metalelor grele (brevet CN102580514/2012), acid citric, acid salicilic si acizi policarboxilici cuplati cu oxizi si saruri ale metalelor alcaline (brevet CN102145252/2011) acizi organici cuplati cu compusi anorganici ai magneziului (brevet CN102814118/2012), acizi organici si surfactanti organici cuplati cu saruri de magneziu (brevet CN103263842/2013), solventi organici cuplati cu saruri de magneziu si de sodiu (brevet CN103263843/2013), amine organice cuplate cu saruri de magneziu si de sodiu (brevet CN103272472/2013), acizi policarboxilici cu masa moleculara mare cuplati cu saruri anorganice (brevet CN102847429/2013), acizi hidroxi-aromatici cu masa moleculara mare, benzoati de sodiu si carboxometil celuloza cuplati cu oxid feric (brevet CN103752162/2014). Actiunea acestora se extinde de la intensificarea procesului de oxidare si intensificarea proceselor de transfer de masa pana la marirea randamentului global, prevenirea incrustarii echipamentelor, limitarea efectelor secundare ale impuritatilor si reducerea consumurilor energetice. Catalizatorii introdusi in suspensia de carbonat de calciu pentru accelerarea oxidarii sulfitilor sunt sarurile si oxizii manganului (CN103446870/2013, CN103752161/2014, CN103357263/ 2013), combinatiile chimice organice si anorganice ala lantanidelor (CN101954240/2011, CN103191785/2013), oxizii metalici si in special Al_2O_3 si SiO_2 (CN102114385/2011, CN102847428/2013, CN103446870/2013) si sarurile organice si anorganice continand ionul

amoniu (CN103433070/2013). Catalizatorii sunt insotiti de aditivi capabili sa sustina omogenizarea acestora in suspensie, prevenirea spumarii si a acumulatii substantelor active in spuma, respectiv, sa asigure marirea solubilitatii carbonatului de calciu. Efectul catalizatorilor de oxidare se reflecta in marirea vitezei de oxidare a sulfitilor, scaderea continutului de SO₂ in gazele evacuate in atmosfera, cresterea randamentului global al procesului de desulfurizare si reducerea consumurilor energetice.

Procedeele umede de eliminare a SO₂ din gazele reziduale, enumerate mai sus, rezolva in mod egal, atat problema identificarii unui material absorbant reactiv economic abordabil, cat si atingerea unui nivel de performanta optimizat fata de necesitatea coborarii concentratiilor SO₂ in gazele procesate pana la limite acceptate de normele de protectia mediului. Insa, produsul secundar, gipsul de uz industrial, este un produs ieftin cu sanse mici de a acoperi prin valorificare costurile de exploatare si cu atat mai putin de a amortiza investitia initiala. Im bunatatile expuse mai sus, chiar daca pot fi acceptate ca solutii tehnice viabile, sunt nerentabile intrucat sporesc cheltuielile de exploatare. In plus, introducerea suplimentara de aditivi pentru imbunatatirea performantelor tehnologice ale procesului poate dauna calitatii gipsului si poate ridica probleme majore de poluare a apelor reziduale.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia de procedeu de desulfurizare umeda a gazelor reziduale acide si tehnologie integrata de valorificare a suspensiei rezultate dupa desulfurizare, conform inventiei, consta in inlocuirea parciala sau totala a calcarului ca agent de desulfurizare cu materiale din clasele calcare magnezitice, calcare dolomitice si calcare brucitice, dolomit, magnezit, brucit, olivina si serpentina sau amestecurile lor in stare micronizata sau nemicronizata, materiale mai reactive decat calcarul, care limitaza productia de gips si permite obtinerea, ca cel de al doilea produs secundar, a sulfatului de magneziu sub forma de solutie convertibila in sulfat de magneziu de uz industrial, hidroxid de magneziu brut si purificat, oxid de magneziu brut si purificat, carbonat si carbonat bazic de magneziu brut si purificat, concomitent cu transformarea ionului sulfat in produse vandabile, precum sulfatul de amoniu, sulfatul de potasiu sau, in ultima instanta, a sulfatului de calciu recuperat sub forma de gips de uz industrial, la fel ca in faza primara de desulfurizare a gazelor reziduale cu continut de SO₂, realizand importante reduceri de materii prime si energie.

Fundatia MIR Timisoara

Președinte,
Irina Marica



Procedeul conform inventiei rezolva aceasta problema tehnica prin aceia ca prevede inlocuirea suspensiei de calcar in proportie de 5 -100% cu suspensia unui mineral activat sau neactivat mecanic, cu dimensiunea medie a particulelor cuprinsa intre 0 si 100 μm , sau cel mai bine mai mica 20 μm , apartinand clasei de compusi alcalini de magneziu de tipul oxizi, hidroxizi, carbonati legati sau nelegati chimic de alte alte elemente chimice sub forma de oxizi, hidroxizi, carbonati sau silicati simpli sau dubli, hidratati sau nehidratati, avand un continut de cel putin 15-20 % MgO, din care cel putin 30% se gaseste sub forma de Mg(OH)₂. Procedeul conform inventiei consta in prepararea unei suspensii apoase cu concentratia de 20 -50% a unui mineral alcalin sau a unui amestec de minerale alcaline micronizate sau nemicronizate, avand dimensiunea particulelor cuprinsa intre 0 si 60 μm , sau mai bine intre 10 si 20 μm , provenind din clasele de minerale naturale: calcare magnezitice, calcare dolomitice si calcare brucitice, magnezit, brucit, olivina si serpentina cu sau fara o imbogatire preliminarea si contactarea suspensiei preparate cu gazele de gazelor reziduale acide cu continut de SO₂ in conditii similar, dar nu identice si folosind echipamente similare, dar nu identice cu cele folosite in procedeul umed de desulfurizare cu suspensii de calcar.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele celorlalte variante de aplicare a procedeului umed de desulfurizare a gazelor reziduale acide, folosind suspensia de calcar ca agent de desulfurizare, prin aceia ca schimba mecanismul intern al procesului de desulfurizare, ca urmare a introducerii reactiei de formare a sulfatului de magneziu cu o pondere echivalenta cu cea a formarii si precipitareii CaSO₄·2H₂O, avand urmatoarele consecinte asupra chimismului procesului de desulfurizare: cresterea concentratiei ionului sulfat in faza lichida datorata solubilitatii mai mari a sulfatului de magneziu comparativ cu solubilitatea sulfatului de calciu, intensificarea procesului de oxidare a sulfatilor datorata cresterii concentratiei acestora in faza lichida a suspensiei, cresterea aciditatii fazei lichide datorata solubilitatii mai mari a sulfatului de magneziu si prin aceasta cresterea vitezei de solubilizare a carbonatului de calciu si accelerarea procesului de cristalizare a CaSO₄·2H₂O sub suprasaturatiile mai mari generate intensificarea procesului de oxidare a sulfatilor, cresterea intensitatii procesului de fragmentare a particulelor solide in suspensie insotita de cresterea suprafetei specifice a acestora datorata dizolvării componentei magneziene a agentului de desulfurizare si prin aceasta prevenirea formarii crustelor de CaSO₄·2H₂O la suprafata particulelor nereactionate de CaCO₃ si accelerarea intregului proces de

Fundatia MIR Timisoara

Președinte,
Irina Mariela Miriu



desulfurizare, reducerea cantitatii de CO₂ degajat pe unitatea de volum de suspensie datorata prezentei Mg(OH)₂ in agentul de desulfurizare si prin aceasta reducerea capacitatii de spumare a suspensiei, cresterea densitatii si a viscozitatii fazei lichide si prin aceasta cresterea stabilitatii suspensiei. Acest nou mecanism de desulfurizare face inutila utilizarea agentilor sinergici, a agentilor oxidanti sau a stabilizatorilor suspensiei pentru accelerarea procesului global.

Procedeul conform inventiei modifica substantial mecanismul intern al procesului global de desulfurizare a gazelor reziduale provenite din procesele de ardere a carbunilor cu continut ridicat de sulf prin procedeul umed, insa nu modifica principiile generale ale tehnologiei de desulfurizare si nici sistemele de asigurare a excesului de oxigen disponibil pentru oxidarea SO₂ sau sistemele de recirculare a fluidelor in procesul tehnologic si nici sistemul de control si reglare a parametrilor tehnologici.

Procedeul conform inventiei beneficiaza de avantajele induse de schimbarea mecanismului intern al procesului global de desulfurizare a gazelor reziduale provenite din procesele de ardere a carbunilor cu continut ridicat de sulf prin procedeul umed si permite realizarea randamentelor de 93-98% in procesul de eliminare a SO₂ din gazele procesate si a unui randament de 95-98% in consumul de agent de desulfurizare, in conditiile utilizarii ca parametru de referinta a unui raport molar 1,00/1,05 intre cantitatea de SO₂ eliminata din gazele procesate si cantitatea de totala de CaO si MgO alimentata cu suspensia agentului de desulfurizare, la o temperatura de 40-90°C.

Procedeul conform inventiei permite separarea fluxurilor de eliminare a SO₂ din gazele reziduale si de valorificare a SO₂ recuperat sub forma de gips de uz industrial de fluxul de prelucrare a solutiei de sulfat de magneziu si de valorificare a acestui produs sub forma de sulfat de magneziu de uz industrial, hidroxid de magneziu brut si purificat, oxid de magneziu brut si purificat, carbonat si carbonat bazic de magneziu brut si purificat, concomitent cu transformarea ionului sulfat in produse vandabile, precum sulfatul de amoniu, sulfatul de potasiu sau sulfatul de calciu separat prin precipitare cu var hidratat sub forma de gips de uz industrial alaturi de hidroxidul de magneziu, de care se separa prin hidrocyclone si apoi, se recircula in faza primara de desulfurizare a gazelor reziduale cu continut de SO₂. Mai mult, in cazul valorificarii sulfatului de magneziu sub forma de hidroxid de magneziu si CaSO₄·2H₂O prin tratarea solutiei de sulfat de magneziu cu var hidratat, urmata de recircularea gipsului si

Fundatia MIR Timisoara

Președinte,
Irina Marica Miron



apelor reziduale in fluxul eliminare a SO₂ din gazele reziduale, procedeul conform inventiei permite inchiderea unui ciclu de fabricatie cu valorificarea integrala a produselor rezultate la desulfurizarea gazelor provenite din arderea carbunilor cu continut de sulf. Configurarea celor doua fluxuri de fabricatie este ilustrata in figura 1, in care este prezentata schema tehnologiei integrate de desulfurizare si de valorificare a produselor comerciale rezultate prin procesarea suspensiei de CaSO₄·2H₂O si conversia sulfatului de magneziu format prin solubilizarea magneziului din calcarele magneziene. In schema tehnologica din figura 1, materiile prime si auxiliarii sunt: apa tehnologica (1), calcarele magneziene (2), gazele de termocentrala (3), aerul pentru oxidare (4), si varul nehidratat (5). Din calcarele magneziene si apa tehnologica se prepara suspensia de absorbant (6) alimentata in faza de desulfurizare propriu zisa a procesului tehnologic (7). Gazele purificate in faza de desulfurizare (7) sunt eliberate in atmosfera, iar suspensia de CaSO₄·2H₂O in solutia concentrata de magneziu se acumuleaza in colectorul de suspensie (8), unde se alimenteaza aerul suplimentar pentru oxidarea SO₃(2-) la SO₄(2-). Din colectorul (8), o parte din suspensia de CaSO₄·2H₂O in solutia concentrata de magneziu se recircula in faza desulfurizare (7), iar o cantitate de suspensie echivalenta cu cantitatea de calcar magnezian alimentat ca suspensie in faza de desulfurizare (7) este filtrata pentru separarea CaSO₄·2H₂O. Operatia de filtrare are loc in trei trepte. In prima treapta (neconfigurata in schema din figura 1), cea mai mare parte din solutia concentrata de MgSO₄ se separa prin hidrocyclonare si este trimisa in colectorul de solutie concentrata (11). In continuare suspensia ingrosata de CaSO₄·2H₂O se filtreaza pe un filtru cu spalare avansata a precipitatului cu apa tehnologica recirculata si cu apa tehnologica proaspata pentru indepartarea completa a sulfatului de magneziu din turta de CaSO₄·2H₂O. In schema din figura 1, filtrarea I (9) este desemnata ca zona functionala a filtrului din care se colecteaza solutia concentrata de MgSO₄, care este apoi trimisa in colectorul de solutie concentrata (11). Filtrarea II (10) este desemnata ca zona functionala a filtrului din care se colecteaza apele de spalare a CaSO₄·2H₂O, recirculate apoi, partial sau total, impreuna cu apele recirculate din colectotru de ape recirculate (15), ca ape pentru hidratarea varului. Precipitatul umed separat si spalat (23) este produul finit valorificabil ca gips industrial. O parte din solutia concentrata de sulfat de magneziu este caustificata in faza de caustificare (13) cu varul hidratat (12), in vederea obtinerii Mg(OH)₂ si a MgO. Restul de solutie concentrata de sulfat de magneziu este

concentrata in faza de Concentrare – Cristalizare (16) pana la atingerea concentratiei optime pentru cristalizarea $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Produsul cristalizat este separat din suspensie prin filtrare si apoi uscat, rezultand produsul comercial $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (18). O parte din $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ umed este calcinat pana la anhidrizare (19), rezultand produsul comercial $MgSO_4$ anhidru (20). Solutia muma de la cristalizarea $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (17) se recircula in instalatia de Concentrare – Cristalizare (16), iar toate apele reziduale colectate pe fluxurile de fabricatie a $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ si $MgSO_4$ anhidru se trimit in fluxul de suspensie de la instalatia de caustificare (13) catre Hidrocyclonarea I (14). Suspensia rezultata la caustificarea $MgSO_4$ (13) este ingrosata in faza de hidrocyclonare I (14), iar apele reziduale sunt trimise in colectorul de ape recirculate (15). In faza de hidrocyclonare II (21), suspensia ingrosata in hidrocyclonul I este este fractionata in o suspensie concentrata in $Mg(OH)_2$ ca faza solida si suspensie concentrata in $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ca faza solida. In faza de Filtrare 3 (22) se separa $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ valorificabil ca gips industrial de calitate superioara, iar apele reziduale sunt trimise trimise in colectorul de ape recirculate (15). Suspensia concentrata in $Mg(OH)_2$ este ingrosata in faza de hidrocyclonare III (24), iar ingrosatul se centrifugheaza in faza (25) pentru reducerea continutului de umiditate si apoi se calcineaza in faza (26) pentru obtinerea produsului comercial MgO (27). Apele reziduale de la fazele hidrocyclonare III (24), centrifugare (25) si calcinare (26) sunt trimise in in colectorul de ape recirculate (15). Tehnologia de procesare a solutiilor concentrate de $MgSO_4$ este flexibila si usor adaptabila la schimbarile rapoartelor intre productiile celor 3 sortimente de compusi cu magneziu rezultati ca produse finite comercializabile, atunci cand continutul de magneziu in materia prima variaza in limite semnificative. De asemenea, tehnologia poate fi adaptata pentru fabricarea altor produsi utili cu continut de $SO_4^{(2-)}$ sau $Mg^{(2+)}$, precum $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, etc.

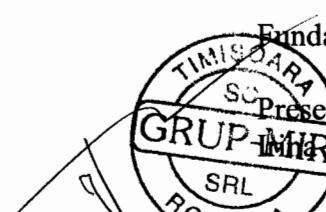
Procedeul conform inventiei, prin cresterea capacitatii de oxidare a componentilor activi din componitia suspensiei folosite, permite eliminarea partiala a NO_x si a mercurului, cu si fara marirea continutului de oxigen in gazele de ardere sau marirea debitului de oxigen/aer insuflat in colectorul de suspensie recirculata in absorber.

Procedeul conform inventiei, permite si prelucrarea altor categorii de gaze reziduale acide cu continut de SO_x , NO_x , HCl , HF , etc. si identificarea procedeelor de prelucrare a solutiilor reziduale.

Fundatia MIR Timisoara

Președinte,

Maricica Miron



Procedeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- cresterea productivitatii procesului exprimata prin consumul de agent de desulfurizare pe tonă de SO₂ eliminat din gaze, datorata diferentei de masa moleculara intre fractia de CaO din compositia agentului de desulfurizare inlocuit si fractia de MgO sau MgCO₃ din agentii alcalini cu continut de magneziu folositi ca agenti de desulfurizare;
- scaderea consumului energetic proportional cu scaderea consumului de agent de desulfurizare, intrucat energia consumata in proces depinde exclusiv de debitele de materiale solide si lichide vehiculate;
- marirea randamentelor in toate fazele tehnologice in care este implicat agentul de desulfurizare, datorata efectului sinergic si oxidant al componentei magneziene din compositia agentului de desulfurizare;
- flexibilitatea procesului indusa de posibilitatea reglarii raportului intre produsii secundari si a variabilitatii conditiilor de integrare a tehnologiilor de conversie a sulfatului de magneziu in produsi vandabili;
- adaptabilitatea usoara si fara consumuri mari de materii prime si energie la variatiile concentratiilor SO₂ in gazele reziduale, respectiv, la variatia calitatii carbunelui utilizat in unitatile de productia a energiei electrice.

Se dau in continuare doua exemple care ilustreaza inventia:

Exemplul 1. Experimentul de laborator a fost executat in conditii similare cu cele existente in absorberul instalatiei industriale de desulfurizare a gazelor, in scopul determinarii performantelor procedeului umed de desulfurizare cu calcar filler cu un continut de 92% CaCO₃ sau 51,5 % CaO si 8% insolubile si compararii acestor performante cu performantele procedeului, conform inventiei. Experimentul a fost executat pe o proba 50 g calcar tip filler, macinat pana la dimensiunea medie a particulei de 30 µm, avand capacitatea teoretica de neutralizare a SO₂ de 588,2 kg SO₂ / t calcar brut sau 24,41 g SO₂ /50 g calcar brut. Instalatia folosita a fost alcatauta dintr-o coloana de absorbtie cu diametrul de 10 cm, prevazuta cu frita pentru distributia uniforma a gazului in suspensia de calcar tip filler, alimentata cu gaze reziduale preluate direct din conducta de aductie a gazelor in absorberul industrial si cu aer preluat din atmosfera de un minicompresor. Ambele gaze au fost trecute prin vase de barbotare umplute cu apa pentru saturarea acestora cu vaporii de apa si meninterea constanta a cantitatii de apa in suspensia de calcar. Debitele celor doua gaze au fost de 200 l/h. Debitele

Fundatia MIR Timisoara

Presedinte,

Dr. Marica Miron



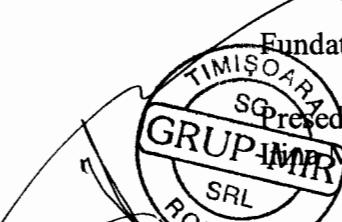
celor doua gaze au fost alese la valorile indicate pentru a conduce experimentul in conditii hidrodinamice similar cu cele din absorberul industrial si pentru a permite oxidarea completa a SO₂ la SO₃. Astfel, debitul total de 400 l/h corespunde unui debit volumetric al gazelor de aproximativ 51 m³/m²·h sau unei viteze liniare a gazului prin suspensia de calcar de 0,014 m/s. Concentratia suspensiei de calcar a fost 30%, adica 50 g calcar si 117 ml apa. Experimentul a inceput cu barbotarea gazelor reziduale cu continut de SO₂ in apa din barbotor pentru saturarea acestora cu SO₂. Apoi, s-a pornit alimentarea aerului in coloana, s-a introdus apa in coloana si a fost cuplata alimentarea coloanei cu SO₂. Experimentul propriu zis a inceput in momentul in care s-a intraodus in coloana cele 50 g de calcar si s-a pornit cronometrarea duratei de desulfurizare. Pe parcursul experimentului s-a masurat la intervale regulate concentratia SO₂ in gazele reziduale si concentratia SO₂ la iesirea din coloana de desulfurizare, pH-ul si temperatura suspensiei, precum si concentratia totala a ionilor SO₃(-2) si HSO₃ (-1). Experimentul s-a incheiat in momentul in care concentratia SO₂ la iesirea din coloana de desulfurizare a crescut peste 200 ppm. Masuratorile efectuate au aratat ca: a) pH-ul suspensiei a variat in timpul experimentului intre 4,8 si 5,6; b) temperatura medie a suspensiei a fost 45°C c) concentratia totala a ionilor SO₃(-2) si HSO₃ (-1) a variat intre 350 si 450 mg SO₂/L; d) concentratia medie a SO₂ in gazele colectate din conducta de aductie a gazelor reziduale la absorberul industrial a fost 5600 mg/Nm³. Experimentul a fost incheiat dupa 21,7 ore, cand s-a inregistrat o concentratie de 210 mg SO₂/Nm³. Din bilantul de materiale s-a constatat ca din gazele reziduale au fost extrase 23,43 g de SO₂, adica randamentul de desulfurare a fost de 23,43/24,41 x 100 = 96,0%. Intrucat raportul molar CaO din calcar / SO₂ din gaze a fost 1/1, randamentul de consum al calcarului a fost acelasi.

Exemplul 2. Un experiment identic a fost efectuat cu o proba de 50 g calcar magnezitic avand componetia: 35,3 % CaO, 19,3 % MgO (din care cel putin 30% se gaseste sub forma de Mg(OH)₂ si 5,9% insolubile. Dimensiunea medie a particulei de calcar magnezitic a fost 30 µm, iar capacitatea teoretica de neutralizare a SO₂ a fost 712,2 kg SO₂ / t calcar magnezitic brut sau 35,61 g SO₂ /50 g calcar magnezitic brut. Masuratorile efectuate au la sfarsitul experimentului aratat ca: a) pH-ul suspensiei a variat in timpul experimentului intre 4,0 si 6,0; b) temperatura medie a suspensiei a fost 47°C c) concentratia totala a ionilor SO₃(-2) si HSO₃ (-1) a variat intre 400 si 550 mg SO₂/L; d) concentratia medie a SO₂ in gazele colectate din conducta de aductie a gazelor reziduale la absorberul industrial a fost 5800 mg/Nm³.

Fundatia MIR Timisoara

Președinte,

Marica Miron



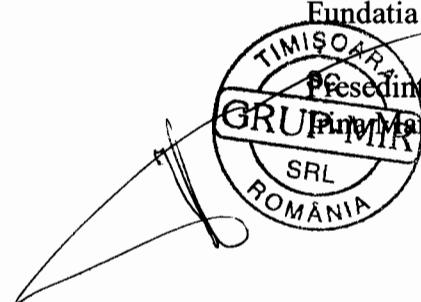
Experimentul a fost incheiat dupa 31,3 ore, cand s-a inregistarat o concentratie de 210 mg SO₂/Nm³. Din bilantul de materiale s-a constatat ca din gazele reziduale au fost extrase 35,06 g de SO₂, adica randamentul de desulfurare a fost de $35,06 / 35,61 \times 100 = 98,4\%$. Intrucat raportul molar CaO din calcar / SO₂ din gaze a fost 1/1, randamentul de consum al calcarului magnezitic a fost acelasi.

Din rezultatele celor doua experimente rezulta ca: a) o tona de calcar magnezitic neutralizeaza $712,2 \times 0,984 = 700,8$ kg SO₂, iar o tona de calcar filler neutralizeaza $588,2 \times 0,96 = 564,7$ kg SO₂. Reducerea consumului fizic de agent de desulfurizare in cazul folosintii calcarului magnezitic este de $(700,8 - 564,7) / 700,8 \times 100 = 19,4\%$. Toate consumurile energetice pentru efectuarea tuturor fazelor tehnologice ale procesului de desulfurizare a gazelor reziduale se vor reduce tot cu 19,4 %. Reactivitatea calcarului magnezitic fata de calcarul filler este mai mare cu $(98,4 - 96,0) / 98,4 \times 100 = 2,4\%$, adica, in conditiile unui consum de agent de desulfurizare mai mic cu 19,4 % se poate atinge in randament de desulfurizare cu 2,4 % mai mare.

Fundatia MIR Timisoara

Președinte,

Miricica Miron



REVENDICARI

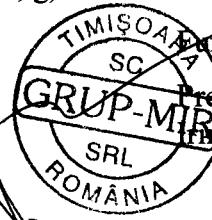
1. Procedeu de desulfurizare umeda a gazelor reziduale acide si tehnologie integrata de valorificare a suspensiei rezultate dupa desulfurizare, caracterizat prin aceia ca eliminarea SO₂ din gazele procesate are loc in urma contactarii suspensiei apoase cu concentratia de 20-50% a unui mineral alcalin sau a unui amestec de minerale alcaline, din clasele calcare magnezitice, calcare dolomitice si calcare brucitice, dolomit, magnezit, brucit, olivina si serpentina sau amestecurile lor cu sau fara o imbogatire preliminara, in stare micronizata sau nemicronizata, avand dimensiunea particulelor cuprinsa intre 0 si 60 µm, sau mai bine intre 10 si 20 µm si un continut cel putin 15-20 % MgO, din care cel putin 30% se gaseste sub forma de Mg(OH)₂, cu gazele reziduale acide cu continut de SO₂ la o temperatura de 40-90°C, in conditii similare, dar nu identice si folosind echipamente similare, dar nu identice cu cele folosite in procedeul umed de desulfurizare cu suspensii de calcar si conduce la realizarea unei reduceri de 15-20% a consumului de agent de desulfurizare si de energie fata de procedeul umed de desulfurizare cu suspensii de calcar, la randamente de 93-98% in procesul de eliminare a SO₂ din gazele procesate si la randamente de 95-98% in consumul de agent de desulfurizare, in conditiile utilizarii ca parametru de referinta a unui raport molar cuprins intre 1,00/1,00 si 1,00/1,05 intre cantitatea de SO₂ eliminata din gazele procesate si cantitatea de totala de CaO si MgO alimentata cu suspensia agentului de desulfurizare.
2. Procedeu de desulfurizare umeda a gazelor reziduale acide si tehnologie integrata de valorificare a suspensiei rezultate dupa desulfurizare, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceia ca produsii reactiei de desulfurizare sunt sulfatul de calciu dihidrat cristalizat separabil prin filtrare si solutia sulfat de magneziu valorificabila ulterior separarii sulfatului de calciu dihidrat, iar fluxul de procesare a gazelor reziduale si de valorificare a SO₂ recuperat sub forma de gips de uz industrial este separat de fluxul de prelucrare a solutiei de sulfat de magneziu si de valorificare a acestui produs sub forma de sulfat de magneziu de uz industrial, hidroxid de magneziu brut si purificat, oxid de magneziu brut si purificat, carbonat si carbonat bazic de magneziu brut si purificat, concomitent cu transformarea ionului sulfat in produse comerciale, precum sulfatul de amoniu si sulfatul de potasiu, sau in sulfat de calciu separat prin precipitare cu var hidratat sub forma de gips de uz industrial alaturi de hidroxidul de magneziu, de care se separa prin hidrocyclonare si apoi, se recircula in faza primara de



desulfurizare a gazelor reziduale cu continut de SO₂, astfel inchizand un ciclu complet de fabricatie cu valorificarea integrala a produselor rezultate la desulfurizarea gazelor provenite din arderea carbunilor cu continut de sulf.

3. Procedeu de desulfurizare umeda a gazelor reziduale acide si tehnologie integrata de valorificare a suspensiei rezultate dupa desulfurizare, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceia ca fluxul de procesare a gazelor reziduale si de valorificare a SO₂ recuperat sub forma de gips de uz industrial si de fluxul de prelucrare a solutiei de sulfat de magneziu si de valorificare a acestui produs sub forma produsi comerciali sunt integrate intr-o tehnologie flexibila si ajustabila tuturor fluctuatiilor majore ale concentratiei SO₂ in gazele reziduale, precum si variatiilor semnificative ale concentratiei CaO si MgO in calcarele magnezitice.

4. Procedeu de desulfurizare umeda a gazelor reziduale acide si tehnologie integrata de valorificare a suspensiei rezultate dupa desulfurizare, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceia ca introducerea agentului de desulfurare cu un continut cel putin 15-20 % MgO, din care cel putin 30% se gaseste sub forma de Mg(OH)₂, avand o reactivitate mai mare si un efect sinergic si oxidant suplimentar, schimba mecanismul intern al procesului de desulfatizare si determina: a) cresterea concentratiei ionului sulfit in faza lichida datorata solubilitatii mai mari a sulfitului de magneziu comparativ cu solubilitatea sulfitului de calciu; b) intensificarea procesului de oxidare a sulfitilor datorata cresterii concentratiei acestora in faza lichida a suspensiei; c) cresterea aciditatii fazei lichide datorata solubilitatii mai mari a sulfitului de magneziu si prin aceasta cresterea vitezei de solubilizare a carbonatului de calciu si accelerarea procesului de cristalizare a CaSO₄·2H₂O sub suprasaturatiile mai mari generate intensificarea procesului de oxidare a sulfitilor; d) cresterea masei fazei lichide in suspensia rezultata in urma procesului de desulfatizare si prin aceasta imbunatatirea puritatii si filtrabilitatii gipsului precipitat; e) cresterea intensitatii procesului de fragmentare a particulelor solide in suspensie insotita de cresterea suprafetei specifice a acestora datorata dizolvarii componente magneziene a agentului de desulfurizare si prin aceasta prevenirea formarii crustelor de CaSO₄·2H₂O la suprafata particulelor nereactionate de CaCO₃ si accelerarea intregului proces de desulfurizare; f) reducerea cantitatii de CO₂ degajat pe unitatea de volum de suspensie datorata prezentei Mg(OH)₂ in agentul de desulfurizare si prin aceasta reducerea capacitatii de spumare a suspensiei; g) cresterea densitatii si a viscozitatii aceasta reducerea capacitatii de spumare a suspensiei; g) cresterea densitatii si a viscozitatii



Fundatia MIR Timisoara
Președinte,
Irina Maricica Miron

fazei lichide si prin aceasta cresterea stabilitatii suspensiei, facand inutila utilizarea agentilor sinergici, a agentilor oxidanti sau a stabilizatorilor suspensiei in scopul controlului si optimizarii parametrilor principali ai procesului de desulfurizare.

5. Procedeu de desulfurizare umeda a gazelor reziduale acide si tehnologie integrata de valorificare a suspensiei rezultate dupa desulfurizare, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceia ca reducerea cantitatii de CO₂ degajat pe unitatea de volum de suspensie datorata prezentei Mg(OH)₂ in agentul de desulfurizare si valorificarea magneziului sub forma de produse vandabile diminueaza impactul procesului de desulfurizare asupra mediului ambiant prin reducerea emisiei totale de CO₂ pe tonă de SO₂ eliminat din gazele reziduale si a efectului negativ al magneziului asupra calitatii apelor reziduale evacuate din proces in cazul procesarii gipsului in vederea utilizarii acestuia, sau provenite din exfiltratele din halda, daca gipsul umed nu se valorifica.

Fundatia MIR Timisoara



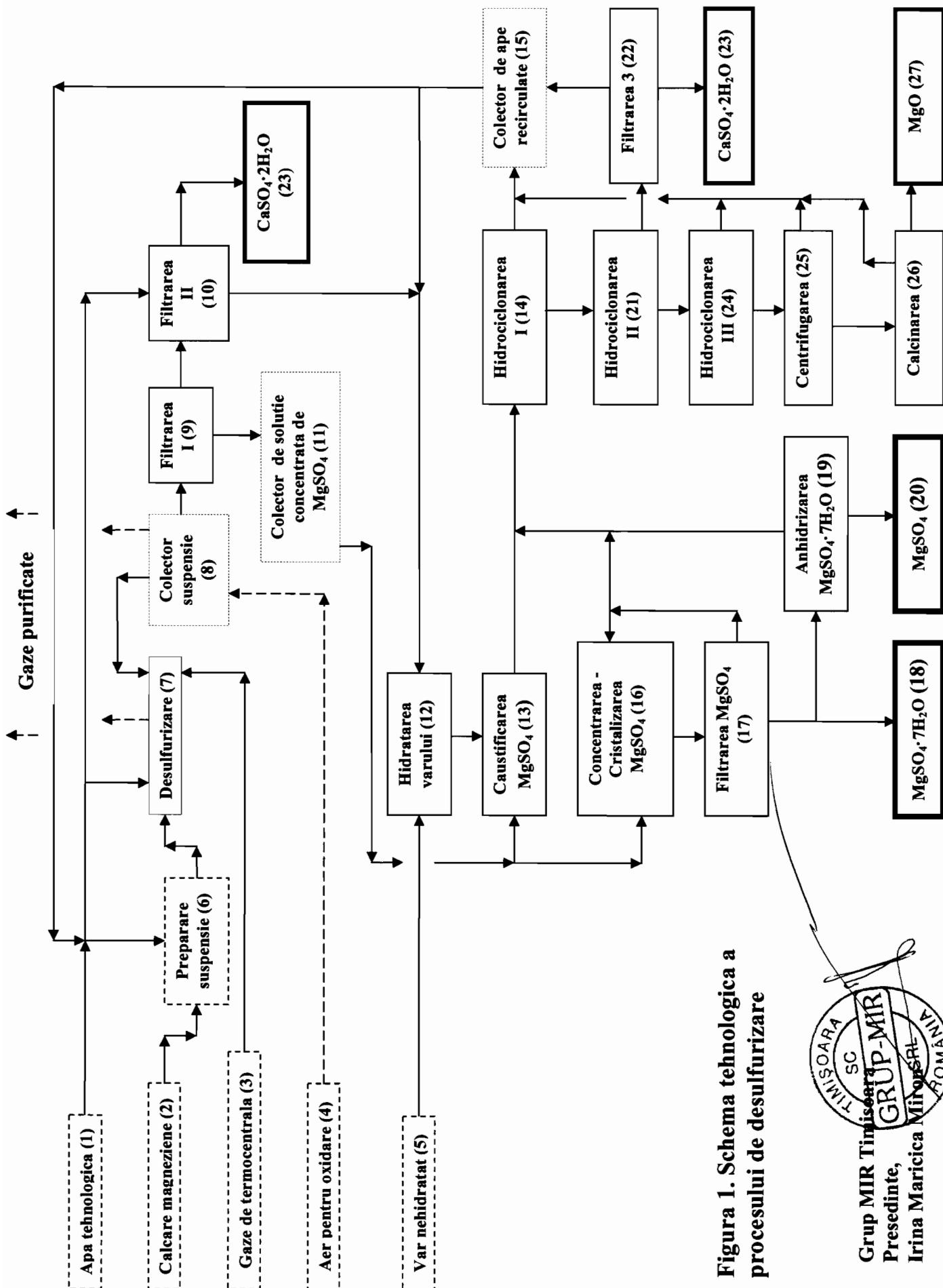


Figura 1. Schema tehnologica a procesului de desulfurizare

Grup MIR Timișoara
Președinte,
Irina Maricica MIR ROMÂNIA

SC
GRUP-MIR
MIR ROMÂNIA