



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2017** BOPI nr. **6/2017**

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

(73) Titular:  
• **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;*  
• **PUȘCAȘ IOAN,** *STR. AXENTE SEVER  
NR 3, OCNA MUREȘ, AB, RO;*  
• **NEGREA PETRU,** *ALEEA CRISTALULUI  
NR. 14, ET.1, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;*

• **STOIAN ANDREI-VLAD,** *BD. CAROL I  
NR. 62, ET.5, AP. 18, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **FILIPESCU LAURENȚIU,**  
*STR.SIRENELOR NR.10-12, SC.B, ET.4,  
AP.19, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO*

(74) Mandatar:  
**CABINET M.OPROIU - CONSILIERE ÎN  
PROPRIETATE INTELLECTUALĂ S.R.L.,**  
*STR.POPA SAVU NR.42, PARTER,  
SECTOR 1, CP2-229, BUCUREȘTI*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CA 2239390; EP 0339683 B1;  
DE 3009366 (A1)**

(54) **PROCEDEU DE DESULFURIZARE UMEDĂ A GAZELOR  
REZIDUALE ACIDE CU VALORIFICAREA SUSPENSIEI  
REZULTATE**



# RO 130748 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de desulfurizare umedă a gazelor reziduale încărcate cu bioxid de sulf și alte componente acide, de origine minerală sau organică. Procedeu  
3 constă în suspendarea în apă tehnologică a materialului absorbant din clasele calcare magnezitice, calcare dolomitice și calcare brucitice, dolomit, magnezit, brucit, olivina și serpentinitul sau amestecurile lor în stare micronizată sau nem micronizată, urmată de contactarea  
5 suspensiei rezultate cu gazele încărcate cu componente acide, până la neutralizarea totală a acestora din gaze, și epuizarea capacității de neutralizare a materialului absorbant, precum  
7 și de procesarea ulterioară a produselor de reacție în faze tehnologice distincte, până la obținerea de produse vandabile.

9           Se cunosc numeroase procedee de desulfurizare a gazelor reziduale cu conținut de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> și alte componente acide minerale sau organice, bazate pe procedee de absorbție/adsorbție, uscate sau umede, cu reacție chimică, folosind, ca agenți de desulfurizare,  
11 materiale minerale alcaline din clasa calcarelor mai mult sau mai puțin pure, conform brevetelor **US 3808321/1974**, **US 4552683/1985** și **US 2006070561/2006**.

13           Procedeele curente de desulfurizare a gazelor reziduale provenite din arderea cărbunilor fosili în unitățile de producție a energiei electrice prin procedeul umed sunt bazate pe  
15 reacția:  $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ce are loc în faza lichidă, după absorbția SO<sub>2</sub> din gaze și oxidarea forțată a sulfiților formați inițial, cu oxigenul din aerul  
17 insuflat în absorber.

19           Procedeele curente de desulfurizare a gazelor reziduale prin procedeul umed constau în absorbția oxidativă a SO<sub>2</sub> în suspensii de carbonat de calciu natural (calcar) fin mărunțit,  
21 pulverizate în absorbere multietajate, special proiectate pentru acest proces, cu și fără recircularea suspensiilor de carbonat de calciu, cu și fără oxidarea forțată, cu aer, a suspensiilor  
23 folosite, cu și fără adăugare de aditivi suplimentari pentru intensificarea amestecării trifazice (gaz-lichid-solid) și a reacțiilor chimice, precum și pentru finisarea cristalizării sulfatului de calciu ca dihidrat, și atingerea randamentelor rezonabile de îndepărtare a SO<sub>2</sub>, respectiv, a  
25 randamentelor maxime de consum a CaO activ din calcar. Brevetul **JP 3361775/2000** recomandă mărunțirea calcarului până la dimensiuni de ordinul 0,01...0,10 mm, și o suprafață  
27 specifică de cel puțin 30 m<sup>2</sup>/g, iar brevetele **US 4836991/1989** și **US 5168065/1992** precizează principalii parametri tehnologici ai procesului, precum și modul uzual de reglare și  
29 control al acestor parametri.

31           Sunt cunoscute numeroase variante de realizare a fluxului de producție, conform brevetelor **US 3966878/1976**, **US 4600570/1986**, **WO 9416797/1994**, **KR 20100138644/2009**,  
33 **CN 202844870/2012**, **CN 202724993/2012**, **CN 103446866/2013**, **US 8663585/2014**, și mai multe tipuri de reactoare în care are loc absorbția și oxidarea SO<sub>2</sub> din gazele reziduale,  
35 conform brevetelor **GB 1410037/1972**, **RU 2149679/2000**, **CN 201313032/2008**,  
37 **JP 2009220021/2008**, **CN 201586442/2009**, **CN 101862587/2010**, **CN 101934195/2010**,  
39 **JP 2012020216/2010**, **CN 102225308/2011**, **JP 2012239958/2011**, **CN 103301727/2013**,  
**CN 203183915/2013**, **CN 103752164/2014**.

41           Sunt cunoscute numeroase procedee de intensificare a tuturor proceselor fizice și chimice implicate în tehnologia de eliminare a SO<sub>2</sub> din gazele de ardere rezultate în unitățile  
43 de producție a energiei electrice din cărbuni fosili prin procedeul umed. Dintre acestea, cele mai importante sunt:

45           a) stabilizarea suspensiei de carbonat de calciu pentru asigurarea omogenității și fluidității acesteia, precum și pentru prevenirea spumării și a formării crustelor pe traseele de  
47 curgere și în dispozitivele de dispersie a suspensiei în fluxul de gaze;

49           b) introducerea agenților sinergici pentru accelerarea proceselor de transfer de masă, accelerarea cristalizării sulfatului de calciu ca dihidrat, și a îmbunătățirii filtrabilității acestuia, precum și pentru favorizarea umectării și a dizolvării particulelor de carbonat de calciu, în vederea obținerii de randamente maxime de utilizare a calcarului;

# RO 130748 B1

c) introducerea agenților de oxidare pentru a accelera oxidarea sulfiților la sulfați în faza lichidă, și pentru a mări viteza globală a procesului de desulfurizare, respectiv, pentru micșorarea conținutului de SO<sub>2</sub> în gazele eliberate în atmosferă. 1  
3

Brevetul **CN 102773003/2012** descrie un procedeu de creștere a stabilității suspensiei prin micșorarea viscozității acesteia cu un stabilizant format din 25...45 părți policarboxilat organic și 10...20 părți of de polifosfat metalic, iar brevetul **WO 2013082856/2012** propune ca dispersant un amestec de 15...40% formiat de sodiu (dispersantul propriu-zis) și 15...40% antispumat organic. Numărul de agenți sinergici propuși este mare, iar compoziția acestora este foarte diversificată. Dintre agenții sinergici anorganici pot fi menționați: perboratul de sodiu (brevet **CN 102327737/2012**) și tiosulfatul de sodiu (brevet **US 4994246/1991**). Acțiunea acestora constă în mărirea vitezei și a randamentului de oxidare a sulfiților. Agenții sinergici de natură organică recomandați sunt: esterii alchil-succinici cuplați cu umectanți organici (brevet **TW 200944285/2009**), acizii organici rezultați la fabricarea ciclohexanonei (brevet **TW 243418/1995**), acizii organici și sărurile lor (brevet **CN 102380301/2012**), esterii ai acizilor alchil-sulfonici cuplați cu umectanți organici (brevet **CN 101574615/2009**), precum și compușii organici carboxilați și hidroxicarboxilați (brevet **CN 102974209/2013**). Acțiunea acestora este multiplă: măresc randamentul global de desulfurizare, măresc randamentul de transformare a calcarului, măresc viteza de oxidare a sulfiților, modifică pH-ul optim al reacției principale, măresc umectabilitatea calcarului și scad consumurile energetice. Acțiunea comună a agenților sinergici organici și anorganici intensifică efectele scontate. Dintre formulările complexe ale acestora, pot fi citate: acid caproic, acid glutaric și polixiloxani cuplați cu clorura de magneziu (brevet **CN 102000491/2010**), acid adipic, sărurile acestuia și surfactanți organici cuplați cu săruri ale metalelor grele (brevet **CN 102580514/2012**), acid citric, acid salicilic și acizi policarboxilici cuplați cu oxizi și săruri ale metalelor alcaline (brevet **CN 102145252/2011**), acizi organici cuplați cu compuși anorganici ai magneziului (brevet **CN 102814118/2012**), acizi organici și surfactanți organici cuplați cu săruri de magneziu (brevet **CN103263842/2013**), solvenți organici cuplați cu săruri de magneziu și de sodiu (brevet **CN 103263843/2013**), amine organice cuplate cu săruri de magneziu și de sodiu (brevet **CN 103272472/2013**), acizi policarboxilici cu masa moleculară mare, cuplați cu săruri anorganice (brevet **CN 102847429/2013**), acizi hidroxi-aromatici cu masa moleculară mare, benzoați de sodiu și carboxometil celuloza cuplați cu oxid feric (brevet **CN 103752162/2014**). Acțiunea acestora se extinde de la intensificarea procesului de oxidare și intensificarea proceselor de transfer de masă, până la mărirea randamentului global, prevenirea încrustării echipamentelor, limitarea efectelor secundare ale impurităților și reducerea consumurilor energetice. Catalizatorii introduși în suspensia de carbonat de calciu pentru accelerarea oxidării sulfiților sunt sărurile și oxizii manganului (**CN 103446870/2013**, **CN 103752161/2014**, **CN 103357263/2013**), combinațiile chimice organice și anorganice ale lantanidelor (**CN 101954240/2011**, **CN 103191785/2013**), oxizii metalici și, în special, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și SiO<sub>2</sub> (**CN 102114385/2011**, **CN 102847428/2013**, **CN 103446870/2013**), și sărurile organice și anorganice conținând ionul amoniu (**CN 103433070/2013**). Catalizatorii sunt însoțiți de aditivi capabili să susțină omogenizarea acestora în suspensie, prevenirea spumării și a acumulării substanțelor active în spumă, respectiv, să asigure mărirea solubilității carbonatului de calciu. Efectul catalizatorilor de oxidare se reflectă în mărirea vitezei de oxidare a sulfiților, scăderea conținutului de SO<sub>2</sub> în gazele evacuate în atmosferă, creșterea randamentului global al procesului de desulfurizare, și reducerea consumurilor energetice. 5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25  
27  
29  
31  
33  
35  
37  
39  
41  
43  
45

Procedeele umede de eliminare a SO<sub>2</sub> din gazele reziduale, enumerate mai sus, rezolvă în mod egal atât problema identificării unui material absorbant reactiv economic abordabil, cât și atingerea unui nivel de performanță optimizat față de necesitatea coborârii concentrațiilor SO<sub>2</sub> în gazele procesate până la limite acceptate de normele de protecția mediului. Însă produsul secundar, gipsul de uz industrial, este un produs ieftin, cu șanse mici 47  
49

# RO 130748 B1

1 de a acoperi prin valorificare costurile de exploatare, și cu atât mai puțin de a amortiza  
investiția inițială, îmbunătățirile expuse mai sus; chiar dacă pot fi acceptate ca soluții tehnice  
3 viabile, sunt nerentabile întrucât sporesc cheltuielile de exploatare. În plus, introducerea  
suplimentară de aditivi, pentru îmbunătățirea performanțelor tehnologice ale procesului,  
5 poate dăuna calității gipsului și poate ridica probleme majore de poluare a apelor reziduale.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, de procedeu de desulfurizare umedă  
7 a gazelor reziduale acide și tehnologie integrată de valorificare a suspensiei rezultate după  
desulfurizare, conform invenției, constă în înlocuirea parțială sau totală a calcarului ca agent  
9 de desulfurizare, cu materiale din clasele calcare magnezitice, calcare dolomitice și calcare  
brucitice, dolomit, magnezit, brucit, olivină și serpentinit, sau amestecurile lor în stare micro-  
11 nizată sau nemicronizată, materiale mai reactive decât calcarul, care limitează producția de  
gips și permit obținerea, ca cel de-al doilea produs secundar, a sulfatului de magneziu sub  
13 formă de soluție convertibilă în sulfat de magneziu de uz industrial, hidroxid de magneziu  
brut și purificat, oxid de magneziu brut și purificat, carbonat și carbonat bazic de magneziu  
15 brut și purificat, concomitent cu transformarea ionului sulfat în produse vandabile, precum  
sulfatul de amoniu, sulfatul de potasiu sau, în ultimă instanță, sulfatul de calciu recuperat sub  
17 formă de gips de uz industrial, la fel ca în faza primară de desulfurizare a gazelor reziduale  
cu conținut de  $\text{SO}_2$ , realizând importante reduceri de materii prime și energie.

19 Procedeu conform invenției rezolvă această problemă tehnică prin aceea că prevede  
înlocuirea suspensiei de calcar în proporție de 5...100% cu suspensia unui mineral activat  
21 sau neactivat mecanic, cu dimensiunea medie a particulelor cuprinsă între 0 și 100  $\mu\text{m}$ , de  
preferință mai mică de 20  $\mu\text{m}$ , aparținând clasei de compuși alcalini de magneziu de tipul  
23 oxizi, hidroxizi, carbonați legați sau nelegați chimic de alte elemente chimice sub formă de  
oxizi, hidroxizi, carbonați sau silicați simpli sau dubli, hidratați sau nehidratați, având un con-  
25 ținut de cel puțin 15...20%  $\text{MgO}$ , din care cel puțin 30% se găsește sub formă de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Procedeu conform invenției constă în obținerea unei suspensii apoase cu concen-  
27 trația de 20...50% a unui mineral alcalin, sau a unui amestec de minerale alcaline micro-  
nizate sau nemicronizate, având dimensiunea particulelor cuprinsă între 0 și 60  $\mu\text{m}$ , pre-  
29 ferabil între 10 și 20  $\mu\text{m}$ , provenind din clasele de minerale naturale: calcare magnezitice,  
calcare dolomitice și calcare brucitice, magnezit, brucit, olivină și serpentinit, cu sau fără o  
31 îmbogățire preliminară, și contactarea suspensiei preparate cu gazele reziduale acide cu  
conținut de  $\text{SO}_2$  în condiții similare, dar nu identice, și folosind echipamente similare, dar nu  
33 identice cu cele folosite în procedeul umed de desulfurizare cu suspensii de calcar.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele celorlalte variante de aplicare a  
35 procedurii umed de desulfurizare a gazelor reziduale acide, folosind suspensia de calcar  
ca agent de desulfurizare, prin aceea că schimbă mecanismul intern al procesului de  
37 desulfurizare, ca urmare a introducerii reacției de formare a sulfatului de magneziu cu o pon-  
dere echivalentă cu cea a formării și precipitării  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , având următoarele conse-  
39 cințe asupra chimismului procesului de desulfurizare: creșterea concentrației ionului sulfat în  
faza lichidă, datorată solubilității mai mari a sulfatului de magneziu, comparativ cu solubilita-  
41 tea sulfatului de calciu, intensificarea procesului de oxidare a sulfiților, datorată creșterii con-  
centrației acestora în faza lichidă a suspensiei, creșterea acidității fazei lichide, datorată solu-  
43 bilității mai mari a sulfatului de magneziu, și, prin aceasta, creșterea vitezei de solubilizare a  
carbonatului de calciu, și accelerarea procesului de cristalizare a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sub supra-  
45 saturațiile mai mari, generate de intensificarea procesului de oxidare a sulfiților, creșterea  
intensității procesului de fragmentare a particulelor solide în suspensie, însoțită de creșterea  
47 suprafeței specifice a acestora, datorată dizolvării componentei magneziene a agentului de  
desulfurizare și, prin aceasta, prevenirea formării crustelor de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  la suprafața

# RO 130748 B1

particulelor nereacționate de  $\text{CaCO}_3$ , și accelerarea întregului proces de desulfurizare, reducerea cantității de  $\text{CO}_2$  degajat pe unitatea de volum de suspensie, datorată prezenței  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  în agentul de desulfurizare, și, prin aceasta, reducerea capacității de spumare a suspensiei, creșterea densității și a viscozității fazei lichide, și, prin aceasta, creșterea stabilității suspensiei. Acest nou mecanism de desulfurizare face inutilă utilizarea agenților sinergici, a agenților oxidanți sau a stabilizatorilor suspensiei pentru accelerarea procesului global.

Procedeul conform invenției modifică substanțial mecanismul intern al procesului global de desulfurizare a gazelor reziduale provenite din procesele de ardere a cărbunilor cu conținut ridicat de sulf, prin procedeul umed, însă nu modifică principiile generale ale tehnologiei de desulfurizare, și nici sistemele de asigurare a excesului de oxigen disponibil pentru oxidarea  $\text{SO}_2$ , sau sistemele de recirculare a fluidelor în procesul tehnologic, și nici sistemul de control și reglare a parametrilor tehnologici.

Procedeul conform invenției beneficiază de avantajele induse de schimbarea mecanismului intern al procesului global de desulfurizare a gazelor reziduale provenite din procesele de ardere a cărbunilor cu conținut ridicat de sulf, prin procedeul umed, și permite realizarea randamentelor de 93...98% în procesul de eliminare a  $\text{SO}_2$  din gazele procesate, și a unui randament de 95...98% în consumul de agent de desulfurizare, în condițiile utilizării ca parametru de referință a unui raport molar 1,00/1,05 între cantitatea de  $\text{SO}_2$  eliminată din gazele procesate, și cantitatea totală de  $\text{CaO}$  și  $\text{MgO}$  alimentată cu suspensia agentului de desulfurizare, la o temperatură de 40...90°C.

Procedeul conform invenției permite separarea fluxurilor de eliminare a  $\text{SO}_2$  din gazele reziduale, și de valorificare a  $\text{SO}_2$  recuperat sub formă de gips de uz industrial, de fluxul de prelucrare a soluției de sulfat de magneziu și de valorificare a acestui produs sub formă de sulfat de magneziu de uz industrial, hidroxid de magneziu brut și purificat, oxid de magneziu brut și purificat, carbonat și carbonat bazic de magneziu brut și purificat, concomitent cu transformarea ionului sulfat în produse vandabile, precum sulfatul de amoniu, sulfatul de potasiu sau sulfatul de calciu, separat, prin precipitare cu var hidratat sub formă de gips de uz industrial, alături de hidroxidul de magneziu, de care se separă prin hidrociclonare, și apoi se recirculă în faza primară de desulfurizare a gazelor reziduale cu conținut de  $\text{SO}_2$ . Mai mult, în cazul valorificării sulfatului de magneziu sub formă de hidroxid de magneziu și  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , prin tratarea soluției de sulfat de magneziu cu var hidratat, urmată de recircularea gipsului și apelor reziduale în fluxul de eliminare a  $\text{SO}_2$  din gazele reziduale, procedeul conform invenției permite închiderea unui ciclu de fabricație, cu valorificarea integrală a produselor rezultate la desulfurizarea gazelor provenite din arderea cărbunilor cu conținut de sulf.

Configurarea celor două fluxuri de fabricație este ilustrată în figura în care este prezentată schema tehnologiei integrate de desulfurizare și de valorificare a produselor comerciale rezultate prin procesarea suspensiei de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și conversia sulfatului de magneziu format prin solubilizarea magneziului din calcarele magneziene.

În schema tehnologică din figură, materiile prime și auxiliarii sunt: apa tehnologică **1**, calcarele magneziene **2**, gazele de termocentrală **3**, aerul pentru oxidare **4** și varul nehidratat **5**. Din calcarele magneziene și apa tehnologică se prepară suspensia de absorbant **6**, alimentată în faza de desulfurizare propriu-zisă a procesului tehnologic **7**. Gazele purificate în faza de desulfurizare **7** sunt eliberate în atmosferă, iar suspensia de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , în soluția concentrată de magneziu, se acumulează în colectorul de suspensie **8**, unde se alimentează aerul suplimentar pentru oxidarea  $\text{SO}_3^{(2-)}$  la  $\text{SO}_4^{(2-)}$ . Din colectorul **8**, o parte din suspensia de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  în soluția concentrată de magneziu se recirculă în faza desulfurizare **7**, iar o cantitate de suspensie echivalentă cu cantitatea de calcar magnezian, alimentat ca suspensie în faza de desulfurizare **7**, este filtrată pentru separarea  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

# RO 130748 B1

1 Operația de filtrare are loc în trei trepte. În prima treaptă (nefigurată în schema din figură),  
3 cea mai mare parte din soluția concentrată de  $\text{MgSO}_4$  se separă prin hidrociclonare, și este  
5 trimisă în colectorul de soluție concentrată **11**. În continuare, suspensia îngroșată de  
7  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se filtrează pe un filtru cu spălare avansată a precipitatului, cu apă tehnologică  
9 recirculată și cu apă tehnologică proaspătă, pentru îndepărtarea completă a sulfatului de  
11 magneziu din turta de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . În schema din figură, filtrarea I **9** este desemnată ca  
13 zona funcțională a filtrului din care se colectează soluția concentrată de  $\text{MgSO}_4$ , care este  
15 apoi trimisă în colectorul de soluție concentrată **11**. Filtrarea II **10** este desemnată ca zonă  
17 funcțională a filtrului din care se colectează apele de spălare a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , recirculate  
19 apoi, parțial sau total, împreună cu apele recirculate din colectorul de ape recirculate **15**, ca  
21 ape pentru hidratarea varului. Precipitatul umed, separat și spălat **23**, este produsul finit valo-  
23 rificabil ca gips industrial. O parte din soluția concentrată de sulfat de magneziu este causti-  
25 ficată în faza de caustificare **13** cu varul hidratat **12**, în vederea obținerii  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  și a  $\text{MgO}$ .  
27 Restul de soluție concentrată de sulfat de magneziu este concentrată în faza de Concen-  
29 trare-Cristalizare **16**, până la atingerea concentrației optime pentru cristalizarea  
31  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Produsul cristalizat este separat din suspensie prin filtrare și apoi uscat,  
33 rezultând produsul comercial  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **18**. O parte din  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  umed este calci-  
35 nat până la anhidrare **19**, rezultând produsul comercial  $\text{MgSO}_4$  anhidru **20**. Soluția mumă  
37 de la cristalizarea  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **17** se recirculă în instalația de Concentrare-Cristalizare **16**,  
iar toate apele reziduale colectate pe fluxurile de fabricație a  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{MgSO}_4$   
39 anhidru se trimit în fluxul de suspensie, de la instalația de caustificare **13**, către Hidrociclo-  
41 narea I **14**. Suspensia rezultată la caustificarea  $\text{MgSO}_4$  **13** este îngroșată în faza de hidro-  
43 ciclonare I **14**, iar apele reziduale sunt trimise în colectorul de ape recirculate **15**. În faza de  
45 hidrociclonare II **21**, suspensia îngroșată în hidrociclonul I este fracționată într-o suspensie  
concentrată în  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ca fază solidă, și suspensie concentrată în  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ca fază  
solidă. În faza de filtrare III **22** se separă  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  valorificabil ca gips industrial de  
calitate superioară, iar apele reziduale sunt trimise în colectorul de ape recirculate **15**. Sus-  
pensia concentrată în  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  este îngroșată în faza de hidrociclonare III **24**, iar îngroșatul  
se centrifughează în faza **25**, pentru reducerea conținutului de umiditate, și apoi se calci-  
nează în faza **26**, pentru obținerea produsului comercial  $\text{MgO}$  **27**. Apele reziduale de la  
fazele hidrociclonare III **24**, centrifugare **25** și calcinare **26** sunt trimise în colectorul de ape  
recirculate **15**. Tehnologia de procesare a soluțiilor concentrate de  $\text{MgSO}_4$  este flexibilă și  
ușor adaptabilă la schimbările rapoartelor între producțiile celor 3 sortimente de compuși cu  
magneziu, rezultați ca produse finite comercializabile, atunci când conținutul de magneziu  
în materia primă variază în limite semnificative. De asemenea, tehnologia poate fi adaptată  
pentru fabricarea altor produse utile cu conținut de  $\text{SO}_4^{(2-)}$  sau  $\text{Mg}^{(2+)}$ , precum  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot$   
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  etc.

39 Procedeu conform invenției, prin creșterea capacității de oxidare a componentilor  
activi din compoziția suspensiei folosite, permite eliminarea parțială a  $\text{NO}_x$  și a mercurului,  
41 cu și fără mărirea conținutului de oxigen în gazele de ardere, sau mărirea debitului de  
oxigen/aer insuflat în colectorul de suspensie recirculată în absorber.

43 Procedeu conform invenției permite și prelucrarea altor categorii de gaze reziduale  
acide cu conținut de  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HC}_1$ ,  $\text{HF}$  etc., și identificarea procedeelor de prelucrate a  
45 soluțiilor reziduale.

47 Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

49 - creșterea productivității procesului, exprimată prin consumul de agent de desulfurizare pe tona de  $\text{SO}_2$  eliminat din gaze, datorată diferenței de masă moleculară între fracția de  $\text{CaO}$  din compoziția agentului de desulfurizare înlocuit, și fracția de  $\text{MgO}$  sau  $\text{MgCO}_3$  din agenții alcalini cu conținut de magneziu, folosiți ca agenți de desulfurizare;

# RO 130748 B1

|   |  |
|---|--|
| - scăderea consumului energetic, proporțional cu scăderea consumului de agent de desulfurizare, întrucât energia consumată în proces depinde exclusiv de debitele de materiale solide și lichide vehiculate;  | 1<br>3   |
| - mărirea randamentelor în toate fazele tehnologice în care este implicat agentul de desulfurizare, datorată efectului sinergic și oxidant al componentei magneziene din compoziția agentului de desulfurizare;   | 5  |
| - flexibilitatea procesului, indusă de posibilitatea reglării raportului între producții secundari, și a variabilității condițiilor de integrare a tehnologiilor de conversie a sulfatului de magneziu în produși vandabili;  | 7<br>9   |
| - adaptabilitatea ușoară și fără consumuri mari de materii prime și energie, la variațiile concentrațiilor SO <sub>2</sub> în gazele reziduale, respectiv, la variația calității cărbunelui utilizat în unitățile de producție a energiei electrice.  | 11   |
| Se dau în continuare două exemple care ilustrează invenția.   | 13   |
| <b>Exemplul 1</b>   |  |
| Experimentul de laborator a fost executat în condiții similare cu cele existente în absorberul instalației industriale de desulfurizare a gazelor, în scopul determinării performanțelor procedurii umede de desulfurizare cu calcar filer, cu un conținut de 92% CaCO <sub>3</sub> sau 51,5% CaO și 8% insolubile, și comparării acestor performanțe cu performanțele procedurii conform invenției. Experimentul a fost executat pe o probă 50 g calcar tip filer, măcinat până la dimensiunea medie a particulei de 30 μm, având capacitatea teoretică de neutralizare a SO <sub>2</sub> de 588,2 kg SO <sub>2</sub> /t calcar brut sau 24,41 g SO <sub>2</sub> /50 g calcar brut. Instalația folosită a fost alcătuită dintr-o coloană de absorbție cu diametrul de 10 cm, prevăzută cu frită pentru distribuția uniformă a gazului în suspensia de calcar tip filer, alimentată cu gaze reziduale preluate direct din conducta de aducție a gazelor în absorberul industrial, și cu aer preluat din atmosferă de un minicompresor. Ambele gaze au fost trecute prin vase de barbotare umplute cu apă, pentru saturarea acestora cu vapori de apă, și menținerea constantă a cantității de apă în suspensia de calcar. Debitul celor două gaze au fost de 200 l/h, și au fost alese la valorile indicate pentru a conduce experimentul în condiții hidrodinamice similare cu cele din absorberul industrial, și pentru a permite oxidarea completă a SO <sub>2</sub> la SO <sub>3</sub> . Astfel, debitul total de 400 l/h corespunde unui debit volumetric al gazelor de aproximativ 51 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · h sau unei viteze liniare a gazului prin suspensia de calcar de 0,014 m/s. Concentrația suspensiei de calcar a fost 30%, adică 50 g calcar și 117 ml apă. Experimentul a început cu barbotarea gazelor reziduale cu conținut de SO <sub>2</sub> în apa din barbotor, pentru saturarea acesteia cu SO <sub>2</sub> . Apoi s-a pornit alimentarea aerului în coloană, s-a introdus apa în coloană, și a fost cuplată alimentarea coloanei cu SO <sub>2</sub> . Experimentul propriu-zis a început în momentul în care s-au introdus în coloană cele 50 g de calcar, și s-a pornit cronometrarea duratei de desulfurizare. Pe parcursul experimentului, s-a măsurat la intervale regulate concentrația SO <sub>2</sub> în gazele reziduale, și concentrația SO <sub>2</sub> la ieșirea din coloana de desulfurizare, pH-ul și temperatura suspensiei, precum și concentrația totală a ionilor SO <sub>3</sub> <sup>(-2)</sup> și HSO <sub>3</sub> <sup>(-1)</sup> . Experimentul s-a încheiat în momentul în care concentrația SO <sub>2</sub> la ieșirea din coloana de desulfurizare a crescut peste 200 ppm. | 15<br>17<br>19<br>21<br>23<br>25<br>27<br>29<br>31<br>33<br>35<br>37<br>39<br>41 |
| Măsurătorile efectuate au arătat că:  |  |
| a) pH-ul suspensiei a variat în timpul experimentului între 4,8 și 5,6;   | 43   |
| b) temperatura medie a suspensiei a fost de 45°C;   |  |
| c) concentrația totală a ionilor SO <sub>3</sub> <sup>(-2)</sup> și HSO <sub>3</sub> <sup>(-1)</sup> a variat între 350 și 450 mg SO <sub>2</sub> /L;   | 45   |
| d) concentrația medie a SO <sub>2</sub> în gazele colectate din conducta de aducție a gazelor reziduale la absorberul industrial a fost de 5600 mg/Nm <sup>3</sup> .  | 47   |

# RO 130748 B1

1 Experimentul a fost încheiat după 21,7 h, când s-a înregistrat o concentrație de  
210 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>. Din bilanțul de materiale s-a constatat că din gazele reziduale au fost  
3 extrase 23,43 g de SO<sub>2</sub>, adică randamentul de desulfurare a fost de  $23,43/24,41 \times 100 =$   
4  $= 96,0\%$ . Întrucât raportul molar CaO din calcar/SO<sub>2</sub> din gaze a fost 1/1, randamentul de  
5 consum al calcarului a fost același.

## Exemplul 2

7 Un experiment identic a fost efectuat cu o probă de 50 g calcar magnezitic având  
8 compoziția: 35,3% CaO, 19,3% MgO (din care cel puțin 30% se găsește sub formă de  
9 Mg(OH)<sub>2</sub>) și 5,9% insolubile. Dimensiunea medie a particulei de calcar magnezitic a fost  
10 30 μm, iar capacitatea teoretică de neutralizare a SO<sub>2</sub> a fost 712,2 kg SO<sub>2</sub>/t calcar magnezitic  
11 brut sau 35,61 g SO<sub>2</sub>/50 g calcar magnezitic brut.

Măsurătorile efectuate la sfârșitul experimentului au arătat că:

13 a) pH-ul suspensiei a variat în timpul experimentului între 4,0 și 6,0;  
14 b) temperatura medie a suspensiei a fost de 47°C;  
15 c) concentrația totală a ionilor SO<sub>3</sub><sup>(-2)</sup> și HSO<sub>3</sub><sup>(-1)</sup> a variat între 400 și 550 mg SO<sub>2</sub>/L;  
16 d) concentrația medie a SO<sub>2</sub> în gazele colectate din conducta de aducție a gazelor  
17 reziduale la absorberul industrial a fost de 5800 mg/Nm<sup>3</sup>.

18 Experimentul a fost încheiat după 31,3 h, când s-a înregistrat o concentrație de  
19 210 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sub>3</sub>. Din bilanțul de materiale s-a constatat că din gazele reziduale au fost  
20 extrase 35,06 g de SO<sub>2</sub>, adică randamentul de desulfurare a fost de  $35,06/35,61 \times 100 =$   
21  $= 98,4\%$ . Întrucât raportul molar CaO din calcar/SO<sub>2</sub> din gaze a fost 1/1, randamentul de  
22 consum al calcarului magnezitic a fost același.

23 Din rezultatele celor două experimente rezultă că o tonă de calcar magnezitic neutra-  
24 lizează  $712,2 \times 0,984 = 700,8$  kg SO<sub>2</sub>, iar o tonă de calcar filer neutralizează  $588,2 \times 0,96$   
25  $= 564,7$  kg SO<sub>2</sub>. Reducerea consumului fizic de agent de desulfurare în cazul folosirii calca-  
26 rului magnezitic este de  $(700,8 - 564,7)/700,8 \times 100 = 19,4\%$ . Toate consumurile energetice  
27 pentru efectuarea tuturor fazelor tehnologice ale procesului de desulfurare a gazelor  
28 reziduale se vor reduce tot cu 19,4%. Reactivitatea calcarului magnezitic față de calcarul filer  
29 este mai mare cu  $(98,4 - 96,0)/98,4 \times 100 = 2,4\%$ , adică, în condițiile unui consum de agent  
30 de desulfurare mai mic cu 19,4%, se poate atinge un randament de desulfurare cu 2,4%  
31 mai mare.



# RO 130748 B1

## Revendicări

1. Procedeu de desulfurizare umedă a gazelor reziduale acide cu agenți alcalini minerali, activați și neactivați mecanic, ce constă în contactarea gazelor reziduale acide, pentru eliminarea SO<sub>2</sub> cu o suspensie apoasă a unui agent alcalin sau a unui amestec de agenți alcalini, urmată de colectarea, oxidarea și îngroșarea suspensiei rezultate, filtrarea și spălarea componentei solide, recuperarea parțială sau totală a soluției murdă rezultată de la separarea CaSO<sub>4</sub> x H<sub>2</sub>O, și recircularea acesteia în proces, **caracterizat prin aceea că** eliminarea SO<sub>2</sub> din gazele reziduale are loc prin contactarea suspensiei apoase cu o concentrație de 20...50% a unui mineral alcalin sau a unui amestec de minerale alcaline, cu sau fără o îmbogățire preliminară, în stare micronizată sau nem micronizată, având o dimensiune a particulelor cuprinsă între 0 și 60 μm, preferabil între 10 și 20 μm, și un conținut de cel puțin 15...20% MgO, din care cel puțin 30% se găsește sub formă de Mg(OH)<sub>2</sub>, cu gazele reziduale acide care conțin SO<sub>2</sub> la o temperatură de 40...90°C, cu utilizarea unui raport molar între cantitatea de SO<sub>2</sub> eliminată din gazele procesate și cantitatea totală de CaO și MgO alimentată cu suspensia agentului de desulfurizare cuprins între 1,00:1,00 și 1,00:1,05. 3 5 7 9 11 13 15
2. Procedeu de desulfurizare umedă a gazelor reziduale acide, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** mineralele alcaline utilizate pentru obținerea suspensiei apoase sunt calcarele magnezitice, dolomitice sau brucitice, cum ar fi dolomita, magnezitul, brucitul, olivina și serpentinitul. 17 19
3. Procedeu de desulfurizare umedă a gazelor reziduale acide, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** produsele reacției de desulfurizare a sulfatului de calciu dihidrat cristalizat, separabil prin filtrare, și soluția sulfat de magneziu pot fi valorificate ulterior, pentru a se obține gipsul industrial, respectiv, sulfatul de magneziu heptahidrat și oxidul de magneziu, iar ionul sulfat poate fi transformat în produse comerciale, precum sulfatul de amoniu și sulfatul de potasiu. 21 23 25

