

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

271 458

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl. 4
B 01 D 53/54

(21) PV 1510-85.X
(22) Přihlášeno 04 03 85
(30) Právo přednosti od 03 03 84 DE
(P 34 07 884,3)

(40) Zveřejněno 14 03 90
(45) Vydáno 19 08 91

(72) Autor vynálezu

STORP KLAUS dr., FRANKFURT/M.
WIRTH JOHANN dr., BAD VILBEL,
RITTINGER GÜNTHER, KARBAN,
HOHMANN VOLKER, MAINTAL (DE)

(73) Majitel patentu

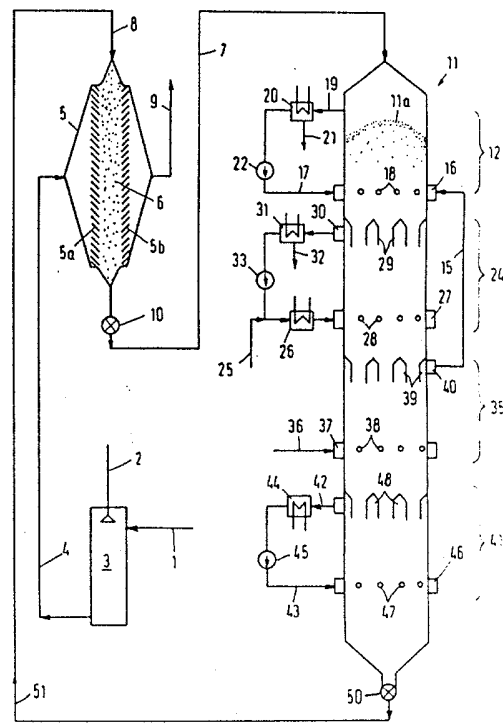
LABORATORIUM FÜR ADSORPTIONSTECHNIK GmbH.
FRANKFURT/M. (DE)

(54)

Způsob odstraňování oxidu siřičitého a oxidu
sírového ze spalín

(57)

Řešení se týká odstraňování oxidů
síry ze spalín, při kterém se spaliny
obsahující kyslík a vodní páru vedou
v adsorpční zóně přes regenerovatelné
aktivní uhlí, na kterém se vyloučí oxidy
síry jako kyselina sírová. Pro regenera-
ci se nasycené aktivní uhlí v první re-
dukční zóně zpracuje redukčním plynem
obsahujícím síru, jako je sirovodík a/ne-
bo sirouhlík a/nebo oxygulfid uhlíku,
při teplotě 120 až 180 °C, přičemž se
kyselina sírová úplně přemění na elemen-
tární síru. V desorpční zóně se při teplotě
300 až 500 °C odstraní asi 20 až 30 %
elementární síry pomocí inertního plynu
a tato síra se odvádí. Ve druhé redukční
zóně zbylá elementární síra zreaguje s vo-
díkem nebo uhlovodíky při teplotě 400 až
550 °C na redukční plyn, který se přivádí
do první redukční zóny. Následuje chlaze-
ní aktivního uhlí a jeho opětovné použití
v adsorpční zóně.



Vynález se týká způsobu odstraňování oxidu siřičitého a oxidu sirového ze spalín, obsahujících kyslík a vodní páru, přičemž spaliny se vedou v adsorpční zóně přes regenerovatelné aktivní uhlí, na kterém se odlučují oxidy síry jako kyselina sírová. Regenerace nasyceného aktivního uhlí se provádí zpracováním s redukčním plynem obsahujícím síru, jako je sirovodík a/nebo sirouhlík a/nebo oxysulfid uhlíku (COS), přičemž vzniká elementární síra, ze které se tvoří zpracováním s vodíkem nebo uhlovodíky redukční plyn obsahující síru, který se použije k regeneraci.

Podobné postupy jsou popsány v patentním spise DE č. 19 66 711 a v DE-OS č. 19 45 090. Aktivní uhlí nasycené kyselinou sírovou se při tomto postupu zpracovává sirovodíkem tak, že vzniká plynný oxid siřičitý, který se vypláchne a odvede k dalšímu zpracování.

Úkolem předloženého vynálezu je dosažení vysokého nasycení aktivního uhlí kyselinou sírovou při pokud možno krátké době prodlení spalín v adsorpční zóně. Současně má regenerace nasyceného aktivního uhlí probíhat jednoduchým a cenově nenáročným způsobem, přičemž se má získat zhodnotitelný, obzvláště prodejný a skladovatelný produkt.

Nevýhody dosavadních způsobů byly odstraněny vypracováním způsobu podle předloženého vynálezu, jehož podstatu spočívá v tom, že se spaliny vedou do adsorpční zóny při teplotě 50 až 80 °C a relativním nasycením vodní parou v rozmezí 35 až 90 %, v první redukční zóně se nasycené aktivní uhlí regeneruje recyklovaným redukčním plynem, obsahujícím síru, při teplotě v rozmezí 120 až 180 °C, přičemž se adsorbovaná kyselina sírová úplně přemění na elementární síru, v desorpční zóně se při teplotě v rozmezí 300 až 500 °C odstraní asi 20 až 30 % hmotnostních adsorbované síry pomocí inertního plynu a tato síra se odvádí, ve druhé redukční zóně zbytek síry, adsorbované na aktivním uhlí, zreaguje s vodíkem nebo uhlovodíky při teplotě v rozmezí 400 až 550 °C na redukční plyn obsahující síru a vytvořený redukční plyn se přivádí do první redukční zóny, načež se aktivní uhlí ochladí a zavádí se zpět do adsorpční zóny.

Výhodně se spaliny pro nastavení teploty a stupně nasycení vodní parou vedou před adsorpční zónou přes sprchový chladič.

Adsorpce oxidů síry se výhodně provádí na aktivním uhlí s povrchem BET alespoň 100 m²/g, objemem mikroporů 0,5 až 0,7 cm³/g a objemem makroporů 0,45 až 0,60 cm³/g. Kvocient hydrofobie použitého aktivního uhlí je výhodně 1,5 až 2,5.

Popsaný způsob podle vynálezu přináší oproti známým způsobům podstatná zlepšení. Jednak probíhá při značně nízkých teplotách spalín a za neúplného sycení vodní parou, přičemž v adsorpční zóně se při době prodlení pouze několika sekund dosahuje nasycení kyselinou sírovou až asi 50 % hmotnostních, vztaženo na suché nezpracované aktivní uhlí. Běžně leží stupeň nasycení aktivního uhlí kyselinou sírovou při době prodlení 1 až 3 sekundy v rozmezí 20 až 50 % hmotnostních. Vzhledem k vysoké účinnosti aktivního uhlí se může jeho množství v adsorpční zóně snížit - což vede ke snížení ceny jak u používaného aktivního uhlí, tak také při investicích na zařízení.

Vysoké nasycení má také tu výhodu, že se aktivní uhlí nemusí tak často přepravovat k regeneraci, čímž se také sníží požadavky na mechanickou práci. Když se vedou spaliny za podmínek jiných známých způsobů, totiž při teplotách v rozmezí 130 až 160 °C, přeměňuje se oxid siřičitý v důsledku nepatrné relativní vlhkosti podstatně pomaleji na kyselinu sírovou a dosáhne se stupně nasycení kyselinou sírovou pouze asi 1 až 3 % hmotnostní, vztaženo na hmotnost aktivního uhlí. Za podmínek způsobu podle předloženého vynálezu se dosáhne vlivem reakčního tepla zvýšení teploty spalín o asi 15 až 20 °C, takže všeobecně není potřebné jejich opětné zahřívání před zaváděním do komína.

Pro regeneraci se nasycené aktivní uhlí přivádí nejprve do prvního redukčního stupně, kde se kyselina sírová úplně přemění při teplotě v rozmezí 120 až 180 °C na elementární síru. Je třeba při tom vědomě zamezit tomu, aby se vedle síry vylučoval také oxid siřičitý, neboť potom by byl nutný další stupeň zpracování. Elementární síra, kterou je nasyceno aktivní uhlí na výstupu z prvního redukčního stupně, se může desorbovat pomocí

horkého inertního plynu a získávat ochlazením, přičemž vzniká dobře použitelný produkt. Síra se totiž dá bez velikých nákladů skladovat, není agresivní, zabírá relativně malý objem a představuje většinou velmi dobře prodejny produkt.

Ve druhém redukčním stupni se vyrábí redukční plyn s obsahem síry, potřebný v prvním redukčním stupni, například sirovodík, a odstraňuje se úplně síra zachycená na aktivním uhlí. Po průchodu chladicí zónou se může regenerované aktivní uhlí opět zavádět do adsorpční zóny pro čištění spalín.

Při způsobu se může použít vysokohodnotné aktivní uhlí, neboť toto uhlí se při chemických reakcích, které nastávají při jeho regeneraci, nespotřebovává, nýbrž působí pouze jako katalyzátor. Doporučuje se proto použití aktivního uhlí s povrchem podle BET alespoň $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, objemem mikroporů $0,5$ až $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ a objemem makroporů $0,45$ až $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$. Obzvláště vhodné aktivní uhlí vykazuje kvocient hydrofobie v rozmezí $1,5$ až $2,5$. Kvocient hydrofobie se spočte ze vztahu $Q_B : Q_W$, přičemž Q_B značí smáčecí teplo pro benzen a

Q_W značí smáčecí teplo pro vodu,

vztaženo na použité aktivní uhlí. Zjišťování smáčecího tepla se provádí následujícím způsobem:

Napípetuje se 100 cm^3 benzenu, popřípadě vody, do Dewardovy nádoby, opatřené Beckmannovým teploměrem, uzavře se gumovou zátkou a ponechá se stát po dobu jedné hodiny kvůli vyrovnání teplot. Současně se naváží určené množství práškového aktivního uhlí (3 g pro benzen, 10 g pro vodu), které bylo předem vysušeno při teplotě 120°C . Aktivní uhlí se má rovněž nechat nějakou dobu uzavřené až do vyrovnání teplot v regenerační nádobě. Když je teplota benzenu nebo vody po dobu 3 minut konstantní, vnese se rychle dané množství aktivního uhlí a měří se vzestup teploty za stálého lehkého protřepávání nádoby vždy po 30 sekundách. Hodnota se zjistí na základě změřeného vzestupu teploty ΔT a je daná maximem teplotní křivky v závislosti na čase.

Smáčecí teplo se vypočte následujícím způsobem:

$$q = (m_L \cdot c_L + m_K \cdot c_K) \cdot \Delta T$$

V uvedeném vztahu značí:

q - smáčecí teplo, vztaženo na navážku

m_L - hmotnost použitého benzenu, popřípadě vody (g)

m_K - hmotnost aktivního uhlí (g)

c_L - měrné teplo benzenu, popřípadě vody (J/g)

c_K - měrné teplo aktivního uhlí (asi $0,8 \text{ J/g}$).

Když se výsledek vydělí navážkou, získá se hodnota smáčecího tepla Q v J/g.

Další charakteristiky výhodných aktivních uhlí jsou následující:

Adsorpční mohutnost pro benzen při teplotě 20°C a relativním syčení 90% činí 44 až 52% hmotnostních; při relativním syčení 10% činí 38 až 44% hmotnostních. Hustota aktivního uhlí po setřesení může být v rozmezí 350 až 400 g/litr . Základně je vhodné zrnité nebo formované aktivní uhlí, přičemž se velikost zrn volí odpovídajícím způsobem podle toho, zda se má pracovat s pevným ložem, fluidním ložem nebo například s posuvným ložem (viz obr.). Tato volba především ale závisí na přípustné tlakové ztrátě při odsiřování spalín. Pro pevné lože a pro adsorbér s posuvným ložem je výhodné válcovité tvarované aktivní uhlí o průměru asi 4 mm .

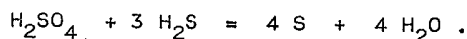
Uspořádání pro provádění způsobu podle předloženého vynálezu je znázorněno na příloženém obrázku.

Horké spaliny, například z elektrárny, se přivádějí přívodním vedením 1. Přiváděné spaliny mívají běžně teploty v rozmezí 130 až 160°C , obsahují vodní páru a více kyslíku, než je stechiometricky nutné k přeměně oxidu siřičitého a vody na kyselinu sírovou.

Za vstřikování vody z přívodu 2 probíhá ve sprchovém chladiči 3 chlazení spalin na teploty v rozmezí asi 50 až 80 °C, výhodně 60 až 70 °C. Při tomto chlazení se současně nastaví relativní nasycení spalin vodní párou na 35 až 90 %, výhodně na 45 až 60 %. Tyto relativně studené a suché spaliny se přivádějí vedením 4 do adsorbéru 5. Tento adsorbér 5 obsahuje mezi dvěma žaluziovými stěnami 5a a 5b, prostupnými pro plyn vrstvu 6 aktivního uhlí, zvolna se pohybující směrem dolů. Čerstvé aktivní uhlí se přivádí přívodem 8. Doba prodlení spalin ve vrstvě 6 aktivního uhlí, kterou proudí spaliny napříč, činí asi 1 až 3 sekundy. Adsorbér 5 může však být proveden například s fluidním ložem nebo s horizontálně pohyblivým ložem a podobně.

Na povrchu aktivního uhlí reaguje oxid siřičitý s kyslíkem, který je v dostatečném množství přítomen ve spalinách, a s vodní párou, za katalytického účinku aktivního uhlí na kyselinu sírovou, která se na uhlí adsorbuje. Také přítomný oxid siřičitý se ve formě kyseliny sírové váže na aktivní uhlí. Odsířené spaliny s obsahem oxidu siřičitého maximálně asi 100 až 150 mg/m³ opouštějí adsorbér 5 komínem 9.

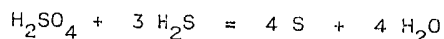
Nasycené aktivní uhlí se odvádí přes dávkovač 10 s komorovým kolem transportním vedením 7 do regenerační věže 11. Aktivní uhlí je při tom nasyceno asi 35 až 40 % hmotnostními kyseliny sírové /vztaženo na hmotnost nenasyčeného aktivního uhlí/. Když se nechá aktivní uhlí rychleji procházet ve vrstvě 6 a postačí nasycení kyselinou sírovou pouze asi 20 % hmotnostních, jsou potom spaliny úplně prosté oxidu siřičitého. V regenerační věži 11 prochází aktivní uhlí prakticky ve formě násypu 11a různými zpracovacími zónami. Nejprve nastává v první redukční zóně 12 úplná přeměna adsorbované kyseliny sírové pomocí redukčního plynu obsahujícího síru, jako je například sirovodík, na elementární síru, zhruba podle následující rovnice:



K tomuto účelu se sirovodík o teplotě asi 400 až 550 °C přivádí vedením 15 do kruhového vedení 16, kam se také přivádí recyklovaný plyn z oběhového vedení 17. Pomocí plynových trysek 18 se plyn, sestávající v podstatě ze sirovodíku, zavádí nahoru do násypu 11a aktivního uhlí, přičemž v této první redukční zóně 12 se udržuje teplota v rozmezí 120 až 180 °C. Plyn odebíraný odtahem 19 se nejprve přivádí do chladiče 20, kde kondensuje strhávaná voda, která se vypouští výpustí 21. Oběhové dmychadlo 22 vede ochlazený plyn oběhovým vedením 17 zpět a v kruhovém vedení 16 se tento plyn smísí s horkým sirovodíkem z vedení 15. Na spodním konci první redukční zóny 12 je aktivní uhlí již nasyceno pouze elementární sírou.

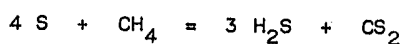
Asi 20 až 30 % hmotnostních adsorbované elementární síry na aktivním uhlí se odstraní v desorpční zóně 24 pomocí inertního plynu při teplotě v rozmezí 300 až 500 °C. Tento inertní plyn, kterým může být například dusík, se přivádí přívodním vedením 25 do plynového předehříváče 26, kde se zahřívá na teplotu 400 až 450 °C a zavádí se přes okružní vedení 27 s tryskami 28 do desorpční zóny 24. Přes odtahové šachty 29, které ústí do sběrného vedení 30, vystupuje inertní plyn obsahující síru opět ven a zavádí se do chladiče 31. V tomto chladiči 31 síra kondensuje a odvádí se vedením 32. Přes oběhové dmychadlo 33 se inertní plyn zavádí zpět přes plynový předehříváč 26 do desorpční zóny 24.

Ze čtyř atomů síry, vzniklých v první redukční zóně 12 z jedné molekuly kyseliny sírové podle rovnice

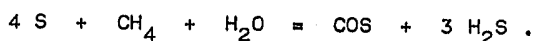


se jeden atom síry, tedy přibližně jedna čtvrtina adsorbované síry, odstraní v desorpční zóně 24. Zbývá síra adsorbovaná na aktivním uhlí se potom ve druhé redukční zóně 35 úplně desorbuje a přemění se na redukční plyn obsahující síru, například sirovodík. Za tím účelem se vedením 36 zavádí přes kruhové vedení 37 a trysky 38 do aktivního uhlí,

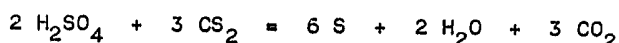
nasyceného sírou, vodík. Ve druhé redukční zóně 35 se udržuje teplota v rozmezí 400 až 550 °C, přičemž ze síry a vodíku vzniká sirovodík. Když se pro výrobu redukčního plynu obsahujícího síru přivádí vedením 36 uhlovodíky, například methan, do druhé redukční zóny 35, potom reaguje se sírou a popřípadě s vodní parou zhruba podle rovnic



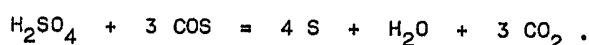
nebo



Vznikající sirouhlík a oxysulfid uhlíku rovněž mohou s kyselinou sírovou tvořit v první redukční zóně 12 elementární síru, která vzniká přibližně podle rovnic



nebo



Při těchto reakcích vznikající oxid uhličitý je lehce oddělitelný a nezpůsobuje znečišťování životního prostředí. Redukční plyn obsahující síru, vytvořený ve druhé redukční zóně 35, například sirovodík, se přes odtahové šachty 39, sběrné vedení 40 a vedení 15 přivádí do první redukční zóny 12.

Na dolním konci druhé redukční zóny 35 je aktivní uhlí opět zbaveno adsorbovaných látek a je vedeno pouze přes chladicí zonu 41. Chladicí zona 41 sestává z vedení 42 a 43 chladicího plynu, chladiče 44, oběhového dmychadla 45, kruhového vedení 46 s rozprašovacími tryskami 47 a z odtahových šachet 48. Jako chladicí plyn se může použít například dusík nebo také vodík přiváděný do druhé redukční zóny 35. Ochlazené aktivní uhlí opouští regenerační věž 11 při teplotě v rozmezí 40 až 70 °C přes dávkovač s komorovým kolem 50 a transportní vedení 51 na přívod 8 adsorbéru 5.

Příklad

Příklad, jehož data jsou částečně spočtena, se týká odsiřování spalín v množství $1,9 \cdot 10^6 \text{ Nm}^3$, které vznikají v tepelné elektrárně vytápěné uhlím o výkonu 600 MW za hodinu. Spaliny obsahují 0,15 % objemových oxidu siřičitého, což odpovídá 8350 kg/h síry. Další objasnění příkladu je provedeno pomocí provozního zařízení, znázorněného na obrázku.

Přívodem 8 se do adsorbéru 5 přivádí za jednu hodinu 40 000 kg aktivního uhlí. Stejně množství aktivního uhlí se zavádí přes dávkovač 10 s komorovými koly do regenerační věže 11 společně s adsorbovanými 11 500 kg/h kyseliny sírové a 11 500 kg/h vody. Vedením 15 se za jednu hodinu přivádí do první redukční zóny 12 za jednu hodinu $8 100 \text{ Nm}^3$ sirovodíku, přičemž teplota v této zóně je okolo 150 °C. Teplota recyklovaného plynu odtahu 19 je 110 °C. Z chladiče 20, který opouští recyklovaný plyn při teplotě asi 80 °C, se za jednu hodinu odvádí 20 500 kg vody výpustí 21. V desorpční zóně 24 probíhá desorpce jedné čtvrtiny síry, adsorbované na aktivním uhlí pomocí dusíku jako nosného plynu při teplotě 450 °C. Recyklovaný plyn ve sběrném vedení 30 má teplotu 350 °C a chladí se ve chladiči 31 na teplotu 130 °C. Při tom vypadáva za jednu hodinu 3 850 kg síry vedením 32. Po zahřátí v plynovém předehříváči 26 se vede plyn okružním vedením 27 při teplotě 550 °C zpět do desorpční zóny 24.

Ve druhé redukční zóně 35 se za jednu hodinu spotřebovává $8 100 \text{ Nm}^3$ vodíku, který se sem přivádí vedením 36. Při tom vzniká stejné množství sirovodíku, který se při teplotě 500 °C zavádí vedením 15 do první redukční zóny 12.

Ke chlazení ve chladicí zóně 41 se používá vodík, který se zčásti recykluje a z vedení 42 se odvětvuje dílčí proud v hodinovém množství $8 100 \text{ Nm}^3$, který se přivádí do vedení 36 pro vodík. Vodík vystupující vedením 42 má teplotu 400 °C a po ochlazení ve chladiči 44 má při průchodu vedením 43 teplotu okolo 50 °C. Za jednu hodinu se přivádí

transportním vedením 51 40 000 kg aktivního uhlí k opětovnému použití v adsorbéru 5.

Při způsobu se používalo tvarované aktivní uhlí ve formě válečků o průměru 4 mm, které mělo následující vlastnosti:

Hustota po setřesení	380 g/l
obsah popele	méně než 8 % hmotnostních
povrch podle BET	1 250 m ² /g
kvocient hydrofobie	2,2

Nasycení benzenem při teplotě 20 °C a relativním sycení 90 % : 48 % hmotnostních ;
při relativním sycení 10 % : 42 % hmotnostních.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob odstraňování oxidu siřičitého a oxidu sirového ze spalin, obsahujících kyslík a vodní páru, které jsou vedeny v adsorpční zóně přes regenerovatelné aktivní uhlí, na kterém se oxidy síry vyloučí jako kyselina sírová, načež se nasycené aktivní uhlí regeneruje zpracováním redukčním plynem obsahujícím síru, jako je sirovodík a/nebo sirouhlík a/nebo oxysulfid uhlíku, přičemž vzniká elementární síra, ze které se tvoří zpracováním s vodíkem nebo uhlovodíky redukční plyn obsahující síru, který se používá k regeneraci,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se spaliny vedou do adsorpční zony při teplotě 50 až 80 °C a relativním nasycení vodní parou v rozmezí 35 až 90 %, v první redukční zóně se nasycené aktivní uhlí regeneruje recyklovaným redukčním plynem obsahujícím síru při teplotě v rozmezí 120 až 180 °C, přičemž se adsorbovaná kyselina sírová úplně přemění na elementární síru, v desorpční zóně se při teplotě v rozmezí 300 až 500 °C odstraní asi 20 až 30 % hmotnostních adsorbované síry pomocí inertního plynu a tato síra se odvádí, ve druhé redukční zóně zbytek síry adsorbované na aktivním uhlí zreaguje s vodíkem nebo uhlovodíky při teplotě v rozmezí 400 až 550 °C na redukční plyn obsahující síru a vytvořený redukční plyn se přivádí do první redukční zóny, načež se aktivní uhlí ochladí a zavádí se zpět do adsorpční zony.

2. Způsob podle bodu 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se spaliny pro nastavení teploty a stupně nasycení vodní parou vedou před adsorpční zónou přes sprchový chladič.

3. Způsob podle bodů 1 a 2,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se adsorpce oxidů síry provádí na aktivním uhlí s povrchem BET alespoň 100 m²/g, objemem mikroporů 0,5 až 0,7 cm³/g a objemem makroporů 0,45 až 0,60 cm³/g.

4. Způsob podle bodů 1 až 3,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se adsorpce oxidů síry provádí na aktivním uhlí s kvocientem hydrofobie 1,5 až 2,5.

