

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261761

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 D 53/34

(22) Přihlášeno 28 08 86
(21) PV 6282-86.Q

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

NAJMR STANISLAV ing., MNÍŠEK pod Brdy, KŮSTKA MIROSLAV ing. CSc.,
PRAHA

(54) Způsob odsiřování spalín magnezitovou metodou

Způsob řeší odsiřování spalín magnezitovou metodou bez samostatné kalcinace magnezitu. Podstata postupu spočívá v tom, že se do odsiřovacího procesu vnáší nepálený magnezit mletý na velikost částic pod 3 mm.

Vynález se týká způsobu odsiřování spalín magnezitovou metodou bez samostatné kalcinace magnezitu.

Cyklický magnezitový způsob odsiřování spalín je všeobecně známý a průmyslově využívaný. Tímto způsobem se spaliny vypírají cirkulující absorpční suspenzí obsahující jako aktivní složku oxid hořečnatý MgO za vzniku siřičitanu hořečnatého podle rovnice.



Vznikající krystaly siřičitanu hořečnatého se suší a termicky štěpí /kalcinují/ podle rovnice:



Oxid siřičitý se dále výhodně zpracovává na kyselinu sírovou a oxid hořečnatý se vrací do odsiřování. Ztráty oxidu hořečnatého, které se pohybují v rozmezí 2 až 15 hmot. %, se kryjí přidáváním oxidu hořečnatého ve formě páleného magnezitu do absorpční suspenze.

Další variantou magnezitového způsobu odsiřování spalín je způsob částečně otevřený, jehož podstata spočívá v tom, že se část siřičitanu hořečnatého odvádí z procesu odsiřování jako produkt. Pak se vedle ztrát nahrazuje i takto záměrně odvedený zdroj oxidu hořečnatého páleným magnezitem.

Nevýhodou těchto metod jsou vedle přidávání páleného magnezitu do odsiřovacího procesu i probíhající vedlejší oxidační reakce.

V kapalně fázi obsažený siřičitan hořečnatý se totiž oxiduje podle rovnice



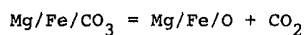
a při kalcinaci siřičitanu hořečnatého v důsledku obsahu kyslíku ve spalínách probíhá také reakce podle rovnice



Vznik síranu hořečnatého je zde ovšem nežádoucí a proto se do absorpční suspenze přidávají antioxidanty /např. p-aminofenol, difenylamin/ a do siřičitanu hořečnatého se přidává při kalcinaci jako redukční činidlo koks. V krajním případě, pokud se nepodaří udržovat obsah síranu hořečnatého v absorpční suspenzi pod cca 250 g/dm³, je nutné ho z odsiřovacího procesu oddělovat. To představuje vznik problematického vedlejšího produktu a celkově vyšší ekonomické náklady na realizaci odsiřování spalín.

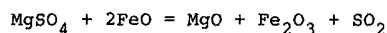
Tyto nevýhody odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se do procesu odsiřování vnáší místo páleného magnezitu nepálený mletý na velikost částic pod 3 mm. Ke kalcinaci magnezitu dojde v průběhu odsiřovacího procesu zároveň s kalcinací siřičitanu hořečnatého.

Výhodou způsobu podle vynálezu je vypuštění kalcinace /pálení/ magnezitu jako samostatné operace, aniž by tento zásah ovlivnil průběh celého odsiřovacího procesu, což znamená značné zjednodušení a zhospodárnění odsiřovací metody /úspory energie, investičních a provozních nákladů/. Dalšího vyššího účinku oproti dosavadním odsiřovacím metodám se způsobem podle vynálezu dosáhne využitím dvojmocného železa obsaženého v nepáleném magnezitu jako redukční složky při kalcinaci siřičitanu hořečnatého, obsahujícího příměs nežádoucího síranu hořečnatého. Nepálený magnezit totiž obsahuje 2 až 5 hmot. % vázaného železa převážně v jeho dvojmocné formě Fe²⁺, které je izomorfně zabudováno v mřížce s dvojmocným kationtem hořčíku Mg²⁺. Pálením magnezitu při rozkladné teplotě cca 700 °C se mřížka rozpadá podle rovnice



/5/

Dvojmocný kationt železa není při těchto podmínkách schopen existence a má snahu přecházet na trojmocný kationt Fe^{3+} . Shodou okolností i siřičitan hořečnatý má rozkladnou teplotu cca 700 °C. Tepelným rozkladem směsi nepáleného magnezitu a siřičitanu hořečnatého způsobem podle vynálezu proto probíhají reakce podle rovnic /5/ a /2/, přičemž se zde současně uplatní redukční působení oxidu železnatého FeO , vznikajícího podle rovnice /5/, na síran hořečnatý, vznikající při kalcinaci podle rovnice /4/ nebo již vzniklý podle rovnice /3/. Tuto redukci lze vyjádřit rovnicí:



/6/

Vzniklý oxid siřičitý se zpracovává na kyselinu sírovou a oxid hořečnatý se vrací do odsiřování. Oxid železitý vzniká rovněž v průběhu výše uvedených známých magnezitových způsobů odsiřování spalin a jeho odstranění je zde již řešeno.

Na připojeném výkresu je zobrazeno blokové schéma příkladu provedení způsobu podle vynálezu.

Na modelovém zařízení se spaliny hnědé uhlí o teplotě 140 až 160 °C s obsahem SO_2 6 g/Nm uváděly do absorberu 1 v množství 2 000 Nm³/h, kde se při kontaktu s prací suspenzí docílilo jejich odsíření na 95 %. Prací suspenze se do absorberu 1 rozprašovala tryskou pomocí čerpadla 3 v množství 15 m³ za hodinu a samospádem stékala do zásobníku suspenze 2. Část suspenze v množství 200 až 400 l/h se z cirkulačního okruhu odváděla do usazovaku 4, kde se zahustila na obsah pevné fáze 1 000 g/dm³ a čirá kapalina se vracela zpět k odsiřování do zásobníku suspenze 2. Zahuštěná suspenze se v sušárně 5 při teplotě sušení kolem 80 °C zbavila vody a sušina se v peci 6 ohříváné přímými spalinami zemního plynu kalcinovala při teplotě cca 900 °C. Kalcinát se vracel zpět do cirkulačního zásobníku 2. Ztráty na hořčíku se nahrazovaly mletým magnezitem o složení 40 % MgO , 2 % Fe^{2+} a 0,5 % Fe^{3+} v množství 1 až 1,5 kg za hodinu. Na počátku pokusu se cirkulační okruh sestávající z aparátu 1, 2 a 3 jednorázově naplnil vodou a čistým oxidem hořečnatým, přičemž tato výchozí suspenze obsahovala 80 kg MgO . V ustáleném stavu se složení suspenze odváděné z cirkulačního okruhu pohybovalo kolem následujících hodnot /hmot. %/: kapalná fáze 1,2 MgSO_3 a 8,5 MgSO_4 , pevná fáze neobsahovala žádný MgSO_4 ani po dlouhodobém ustáleném chodu.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob odsiřování spalin magnezitovou metodou, vyznačený tím, že do odsiřovacího procesu se vnáší nepálený magnezit mletý na velikost částic pod 3 mm.

1 výkres

