

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(10)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260570

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 D 53/34

(22) Přihlášeno 28 08 86

(21) PV 6281-86.0

(40) Zveřejněno 16 05 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

NAJMR STANISLAV ing., MNÍŠEK pod Brdy, PĚTIKÝ KAREL ing.,
KOČÍ JAN ing., BUMBÁLEK VÁCLAV ing., PRAHA,
ENŽL JIŘÍ ing., BRNO

(54) Způsob využití tepla a úpravy teplotního režimu při odsířování spalín
magnezitovým způsobem

Způsob řeší využití tepla a úpravu teplotního režimu při odsířování spalín magnezitovým způsobem tak, aby v procesu vznikl hexahydrát siřičitanu hořečnatého. Neodsířené spaliny se vedou do výměníku tepla kategorie plyn-plyn, kde se ochladí prostřednictvím odsířených spalín na teplotu pod 150 °C, s výhodou na 85 až 100 °C, a současně se zde odsířené spaliny ohřejí na teplotu nad 70 °C, s výhodou na 90 až 120 °C, načež se takto ochlazené neodsířené spaliny vedou k odsíření a předehřáté odsířené spaliny se vedou na komín. Část odsířených a ve výměníku tepla předehřátých spalín na teplotu nad 70 °C v množství 4 až 20 % z celkového množství se vrací a přidává do odsířených spalín před jejich zavedením do výměníku tepla.

Vynález řeší využití tepla a úpravu teplotního režimu při odsiřování spalín magnezitovým způsobem tak, aby v procesu vznikl hexahydrát siřičitanu hořečnatého $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Jsou známy dvě varianty magnezitového způsobu odsiřování spalín, které se liší ve způsobu zpracování siřičitanu hořečnatého, vznikajícího při odsiřování.

Obecně používaný způsob, nazývaný uzavřený /cyklický/, tepelně štěpí siřičitan hořečnatý za vzniku oxidu siřičitého SO_2 a oxidu hořečnatého MgO . Oxid siřičitý se dále zpracovává na kyselinu sírovou H_2SO_4 a oxid hořečnatý se vrací zpět do odsiřovacího procesu.

Novější způsob podle čs. AO 238 515, nazývaný otevřený /zkrácený/, odvádí siřičitan hořečnatý z odsiřovacího procesu jako produkt a potřebný oxid hořečnatý dodává do procesu ve formě páleného magnezitu.

Vlastní odsiřovací proces, tj. vypírka oxidu siřičitého ze spalín absorpční suspenzí, je pro obě alternativy stejná. Spaliny vystupující z kotle se v suchých odlučovačích zbaví převážné části popílku a pak vstupují do absorberu, kde se kontaktují s absorpční suspenzí, která obsahuje jako aktivní složku oxid hořečnatý. Zde v závislosti především na teplotě absorpční suspenze může vzniknout buď trihydrát nebo hexahydrát siřičitanu hořečnatého, případně směs obou těchto hydrátů. Při teplotě pod 55°C vzniká hexahydrát, rozmezí teplot 55 až 60°C je hraniční, kdy mohou vznikat oba hydráty, a nad 60°C vzniká trihydrát siřičitanu hořečnatého. Vzniklý druh hydrátu však podstatnou měrou ovlivňuje fyzikální a mechanické vlastnosti absorpční suspenze a u otevřené technologie i kvalitu produktu. Trihydrát siřičitanu hořečnatého tvoří krystalky o velikosti několika mikrometrů hexahydrát má velikost krystalů o jeden až tři řády vyšší. Vzhledem k tomu, že absorpční suspenze se dále zpracovává sedimentací nebo filtrací, je žádoucí, aby zde vznikal hrubozrnný hexahydrát siřičitanu hořečnatého. Vznik hexahydrátu má obzvláštní význam při otevřené magnezitové technologii odsiřování spalín, kde se surový siřičitan hořečnatý zpracovává tzv. horkou rafinací podle čs. AO 209 952 na produkt vysoké čistoty. V současné době se však provozování odsiřovacího procesu za vzniku pouze hexahydrátu siřičitanu hořečnatého nedaří, realizované jednotky magnezitové odsiřovací technologie pracují s trihydrátem nebo směsí obou hydrátů siřičitanu hořečnatého. Důvodem je především příliš vysoká teplota cirkulující absorpční suspenze, která se podle provozních parametrů kotelny a zejména druhu paliva pohybuje v rozmezí 57 až 63°C . Její snížení u obou dosavadních způsobů magnezitové odsiřovací technologie není ani teoreticky možné z fyzikálních důvodů. Jednostupňový i dvoustupňový absorber, ve kterém se kontaktují horké spaliny s cirkulující absorpční suspenzí, se chová jako adiabatický výparník a zároveň jako velice výkonný kontaktní výměník tepla. V důsledku toho nejnižší teplota, na kterou se spaliny mohou při průchodu absorberem ochladit, je teplota adiabatického nasycení spalín, tj. 57 až 63°C . V tomto rozmezí teplot se potom pohybuje i teplota suspenze vystupující z absorberu. Za těchto podmínek není možné získat v procesu trvale pouze hexahydrát siřičitanu hořečnatého.

Další nevýhodou současných magnezitových způsobů odsiřování spalín je nutnost ohřevu odsiřovaných spalín na vhodnou komínovou teplotu, tj. 70 až 120°C , potřebnou k tomu, aby bylo zabráněno kondenzaci vodní páry v komíně a byl zaručen dostatečný rozptyl odsiřovaných spalín v atmosféře. To se provádí buď nepřímou parou ve výměníku tepla, nebo se za tím účelem spaluje zemní plyn a tyto spaliny se mísí se spaliny odsiřovány.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že neodsířené spaliny se vedou do výměníku tepla kategorie plyn-plyn, kam jsou zároveň vedeny odsířené spaliny, které zde ochladí spaliny neodsířené na teplotu pod 150°C , s výhodou na teplotu 85 až 100°C . Tím současně dojde k ohřevu odsířovaných spalín na nutnou komínovou teplotu, tj. nad 70°C , s výhodou 90 až 120°C . Ochlazené neodsířené spaliny se potom vedou k odsíření do absorberu a přehřáté odsířené spaliny se vedou do komína.

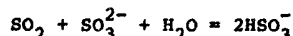
Ve výměníku tepla se sníží entalpie neodsířovaných spalín před vstupem do absorberu až

o 20 %. V důsledku toho se teplota adiabatického nasycení spalín v absorberu a tudíž i teplota absorpční suspenze sníží o 6 až 15 °C. Toto snížení je postačující k tomu, aby při odsiřovací procesy vznikl žádaný hexahydrát siřičitanu hořečnatého.

Jako výměník tepla pro magnezitovou technologii odsiřování spalín podle vynálezu lze použít v zásadě všechny známé typy regenerativní i rekuperační. Odsiřené spaliny vstupující do výměníku tepla mají teplotu blízkou nosnému bodu, čímž jsou dány zvýšené nároky na korozní odolnost jak přívodního plynového potrubí, tak výměníku tepla. Vliv této negativní skutečnosti lze významně omezit tím, že se část odsiřených a již ve výměníku přehřátých spalín v množství 4 až 20 % z celkového množství vrací a přidává do odsiřených spalín před výměník tepla. Tím se zvýší teplota vlhkých odsiřených spalín o 3 až 7 °C nad rosný bod a tudíž ve výměníku ani v přívodním potrubí nedojde ke kondenzaci vodních par.

Výhodou způsobu podle vynálezu je vznik hexahydrátu siřičitanu hořečnatého o velikosti krystalů o jeden až tři řády vyšší, než je tomu u trihydrátu siřičitanu hořečnatého. Tím jsou dány lepší možnosti dalšího zpracování absorpční směsi sedimentací, nebo filtrací. Vznik hexahydrátu dále významně ovlivňuje čistotu produktu u otevřené magnezitové technologie odsiřování spalín, kde se odsiřením získaný siřičitan hořečnatý čistí oddělením jeho roztoku od pevných nečistot. Právě pouze hexahydrát siřičitanu hořečnatého je schopen tvořit přesycené roztoky o obsahu až 8 hmot. % siřičitanu hořečnatého nežádoucí.

Schopnost hexahydrátu siřičitanu hořečnatého tvořit přesycené roztoky, kde je koncentrace iontu SO_3^{2-} až o jeden řád vyšší, než je tomu u trihydrátu siřičitanu hořečnatého, příznivě ovlivňuje i stupeň odsiření, dosažený způsobem podle vynálezu. Je známo, že při odsiřování spalín magnezitovým způsobem je ze sledu probíhajících reakcí řídícím dějem reakce oxidu siřičitého se siřičitanovým aniontem obsaženým v kapalně fázi absorpční suspenze podle rovnice:



U dosavadního magnezitového způsobu odsiřování spalín, který pracuje s trihydrátem, se koncentrace rozpuštěného siřičitanu hořečnatého při teplotě 57 až 63 °C pohybuje kolem 0,8 hmot. % /viz. obr., křivka 2/, kdežto u způsobu podle vynálezu, který pracuje s hexahydrátem, to je při teplotě o 6 až 15 °C nižší, kolem 1,2 hmot. % /viz. obr., křivka 1/. Toto zvýšení koncentrace siřičitanu hořečnatého v roztoku až o 50 % /relativních/ znamená významné zvýšení aktivní složky /aniontu SO_3^{2-} /, která váže oxid siřičitý, čímž dochází ke zvýšení účinnosti i rychlosti odsiření spalín.

Dále je přínosem způsobu podle vynálezu ta skutečnost, že k ohřevu odsiřených spalín na vhodnou komínovou teplotu a k ochlazení neodsířených spalín na žádanou teplotu není třeba dalších médií ani přívod žádné energie.

Na připojeném výkresu je graficky znázorněna teplotní závislost rozpustnosti hydrátů siřičitanu hořečnatého ve vodě, kde křivka 1a představuje rovinovážnou rozpustnost hexahydrátu siřičitanu hořečnatého, 1b jeho metastabilní rozpustnost, a křivka 2 znázorňuje rozpustnost trihydrátu siřičitanu hořečnatého.

Způsob podle vynálezu je osvětlen v následujícím příkladu provedení. Do odsiřovací jednotky sestávající z elektroodlučovače popílku, absorberu, zásobníku absorpční suspenze, oběhového čerpadla a spalovací komory na zemní plyn, se uvádělo 2 080 kg/h spalín o teplotě 160 °C a produkovalo se 469 kg/h suspenze, která obsahovala 8,1 hmot. % trihydrátu siřičitanu hořečnatého a její teplota byla 60 °C, přičemž koncentrace siřičitanových aniontů v absorpční suspenzi byla 0,85 hmot. % a dosáhlo se stupně odsiření spalín na 91 %. Do této jednotky byl mezi elektroodlučovač popílku a absorber včleněn výměník tepla. Při ustáleném provozu takto doplněného zařízení a při odsiřování stejného množství spalín o stejné teplotě i složení, jako před úpravou, byla teplota absorpční suspenze 50 °C a RTG difrakční kvantitativní

analýzou bylo zjištěno, že pevná fáze obsahuje hexahydrát siřičitanu hořečnatého bez příměsí trihydrátu. Teplota odsířených spalin za výměníkem tepla byla 120 °C, takže původní spalovací komora na zemní plyn byla odstavena a odsířené spaliny se vedly přímo do komína. Koncentrace siřičitanových aniontů v absorpční suspenzi byla 1,15 hmot. % a dosáhlo se stupně odsíření spalin na 98 %.

P R Ě D M Ě T V Y N Ā L E Z U

1. Způsob využití tepla a úpravy teplotního režimu při odsířování spalin magnezitovým způsobem, vyznačený tím, že neodsířené spaliny se vedou do výměníku tepla kategorie plyn-plyn, kde se ochladí prostřednictvím odsířených spalin na teplotu pod 150 °C, s výhodou na 85 až 100 °C, a současně se odsířené spaliny ohřejí na teplotu nad 70 °C, s výhodou na 90 až 120 °C, načež se takto ochlazené neodsířené spaliny vedou k odsíření a předehřáté odsířené spaliny se vedou na komín.

2. Způsob využití tepla podle bodu 1, vyznačený tím, že část odsířených a ve výměníku tepla předehřátých spalin na teplotu nad 70 °C v množství 4 až 20 % z celkového množství se vrací a přidává do odsířených spalin před jejich zavedením do výměníku tepla.

1 výkres

