



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262519

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 D 53/34

(22) Přihlášeno 13 07 87

(21) PV 5280-87.0

(40) Zveřejněno 16 08 88

(45) Vydáno 14 07 89

(75)

Autor vynálezu

NAJMR STANISLAV ing., MNÍŠEK pod Brdy, KŮSTKA MIROSLAV ing. CSc.,
BROTHÁNEK ZDENĚK ing., PÍŠA JIŘÍ RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob oddělování nečistot při odsiřování spalín magnezitovou
technologií

Postup odstranění vodorozpustných i vodonerozpustných nečistot z procesu odsiřování tak, aby se nehromadily v zařízení. Ze suspenze vzniklé při odsiřování spalín magnezitovou technologií, která obsahuje krystaly siřičitanu hořečnatého a vodonerozpustné nečistoty suspendované v roztoku s obsahem vodorozpustných nečistot, se mechanicky separují vodonerozpustné nečistoty a suspenze se dále vede k termickému rozkladu. Vzniklé plyny s obsahem oxidu siřičitého se kontaktují s technologickou vodou, přičemž vzniká roztok vodorozpustných nečistot, který se likviduje, a oxid siřičitý se dále zpracovává.

Vynález se týká způsobu oddělování nečistot při odsiřování spalín magnezitovou technologií.

Dosud známá magnezitová technologie odsiřování spalín se provádí tak, že se spaliny uvádějí do kontaktu s vodnou suspenzí hořečnaté suroviny obsahující jako aktivní složku oxid hořečnatý MgO . Přitom vzniká málo rozpustný siřičitan hořečnatý $MgSO_3$ ve formě trihydrátu nebo hexahydrátu podle rovnice:



Vzniklá suspenze krystalů siřičitanu hořečnatého se zahustí sedimentací. Kapalná fáze se vrací do procesu odsiřování. Zahuštěná suspenze se termicky rozkládá /kalcinuje/ při teplotě kolem $1\ 000\ ^\circ C$ za vzniku oxidu hořečnatého MgO a oxidu siřičitého SO_2 . Oxid hořečnatý se vrací zpět do odsiřovacího procesu. Odsiřované spaliny, především pokud se spaluje méně hodnotné uhlí, obsahují kromě oxidu siřičitého řadu dalších nečistot, které se z převážné části zachytí v suspenzi společně s oxidem siřičitým. Jsou to zejména popílek, plynný chlorovodík HCl , fluorovodík HF , nespálené organické látky, nitrozní plyny NO_x , páry těkavých solí alkalických a těžkých kovů. Další nečistoty, zejména oxid železitý Fe_2O_3 , oxid křemičitý SiO_2 a oxid vápenatý CaO , se do procesu odsiřování mohou vnést hořečnatou surovinou, zejména pokud se nepoužije čistý oxid hořečnatý, ale pálený magnezit. Všechny tyto nečistoty se ve výše uvedeném uzavřeném procesu magnezitové technologie odsiřování spalín hromadí a proto byla tato technologie doplněna dvěma variantami pro oddělování nečistot.

Podle jedné varianty se spaliny vypírají neprve technologickou vodou, přičemž v absorpci /vypírání/ suspenzi se zachytí převážná část popílku a vodorozpustných nečistot, které se odvádějí k likvidaci. Teprve potom se spaliny vypírají v odsiřovací suspenzi obsahující oxid hořečnatý, přičemž probíhá reakce podle rovnice /1/. Odsiřené spaliny se odvádějí mimo proces a siřičitan hořečnatý se po zahuštění termicky rozkládá /kalcinuje/. Při kalcinaci vzniklý oxid siřičitý se vede do výroby kyseliny sírové H_2SO_4 . Nevýhodou této varianty odsiřování spalín je hromadění nečistot v procesu, protože ani jedna z nečistot se v předřazené vypírce technologickou vodou nezachytí na 100 % a prošlé nečistoty se zachytí společně s oxidem siřičitým v odsiřovací suspenzi. Tato varianta odsiřování spalín nezahrnuje odstraňování pevných vodonerozpustných nečistot, vnesených do procesu hořečnatou surovinou, zejména oxidu železitého, křemičitého a vápenatého, proto je nutné použít velmi čistou hořečnatou surovinu, aby nedošlo ke hromadění těchto nečistot v odsiřovacím procesu.

Pro oddělování pevných vodonerozpustných nečistot vnesených do odsiřovacího procesu jak spalínami, tak hořečnatou surovinou, byla navržena druhá varianta odsiřování spalín, podle které se spaliny vypírají vodnou suspenzí hořečnaté suroviny, kdy v jednostupňovém absorberu probíhá reakce podle rovnice /1/, načež se odsiřené spaliny odvádějí mimo proces. V průběhu absorpce se v absorpční suspenzi zachytí vedle pevných vodonerozpustných nečistot i vodorozpustné nečistoty a plyny, které ochlazením při absorpci kondenzují. K termickému rozkladu se vede pouze část zahuštěné suspenze /asi 90 %/ siřičitanu hořečnatého. Kalcinací vzniklý oxid siřičitý se vede k operačnímu uzlu, nazvanému kyselá rafinace, který spočívá v tom, že oxid siřičitý se vede k reakci se zbylou částí /asi 10 %/ zahuštěné suspenze siřičitanu hořečnatého, přičemž vzniká roztok magneziumbisulfitu $Mg/HSO_3/2$. Od tohoto roztoku se pak oddělí pevné vodonerozpustné nečistoty filtrací a odvádějí se k likvidaci. Roztok magneziumbisulfitu se vede zpět do odsiřování, kde se neutralizací oxidem hořečnatým převede opět na siřičitan hořečnatý a ten se tak ve formě vodné suspenze dostává do procesu odsiřování. Nevýhodou této odsiřovací varianty je zejména skutečnost, že vůbec neřeší odstranění vodorozpustných nečistot, ačkoliv se jedná o regenerativní odsiřovací způsob. V důsledku toho se vodorozpustné nečistoty v procesu hromadí a způsobují rozsáhlé kvalitativní změny ve složení odsiřovací absorpční suspenze, vedoucí k narušení funkčnosti zařízení a v konečném důsledku až k jeho zanesení. Další nevýhodou této odsiřovací varianty je hrubé snížení pH reakční směsi při kyselá rafinaci na hodnotu kolem 3, přičemž se některé původně pevné nečistoty, zejména sloučeniny železa, rozpustí a tak se dostanou do odsiřovacího procesu,

kde se hromadí. Kyselou rafinací se také snižuje obsah oxidu siřičitého v plynech zpracovávaných na kyselinu sírovou o cca 10 % relativních, a uzel zahušťování suspenze siřičitanu hořečnatého a jeho následného termického rozkladu se zatěžuje siřičitanem hořečnatým vzniklým z magneziumbisulfitu, který se vrací z kyselé rafinace zpět do procesu odsiřování.

Obě výše uvedené odsiřovací varianty by bylo možné spojit v jeden technologický celek, který by zahrnoval jak dvoustupňovou absorpci spalin, tak kyselou rafinaci. Docílilo by se tím zřejmě oddělení všech nečistot z odsiřovacího procesu, ale znamenalo by to neúměrně složité a zbytečně náročné zařízení. Proto se také toto řešení nepoužívá.

Výše uvedené nevýhody stávajícího stavu techniky se odstraní způsobem oddělování nečistot při odsiřování spalin magnezitovou technologií podle vynálezu, jehož podstatou je, že se ze suspenze, vzniklé při odsíření spalin nejprve mechanicky oddělí vodonerozpustné nečistoty a teprve potom se suspenze vede k termickému rozkladu, načež se plyny vzniklé termickým rozkladem vypírají technologickou vodou, čímž se v roztoku zachytí vodorozpustné nečistoty. Suspenze vzniklá při odsíření spalin magnezitovou technologií obsahuje vedle krystalů siřičitanu hořečnatého rovněž vodonerozpustné nečistoty suspendované v roztoku, který obsahuje vodorozpustné nečistoty. Tato suspenze se podle vynálezu nejprve vede k mechanické separaci vodonerozpustných nečistot, zejména oxidu železitého, křemičitého a vápenatého, kdy je možné s výhodou využít buď existenci koncentrovaného přesyceného roztoku siřičitanu hořečnatého, nebo existence rozdílné rychlosti sedimentace pevných vodonerozpustných nečistot a krystalů siřičitanu hořečnatého. Takto přečištěná suspenze se vede k termickému rozkladu a vzniklý oxid siřičitý spolu s vodorozpustnými nečistotami, které při termickém rozkladu přešly do plynné fáze, jako například chlorovodík, fluorovodík, se pak vypírají technologickou vodou. Vypírkou se vodorozpustné nečistoty ochladí, zkondenzují a přejdou tak do roztoku, který se odvádí k likvidaci. Oxid siřičitý, který je ve vodě prakticky nerozpustný, vystupuje z vypírky zbavený nečistot k dalšímu zpracování, například na kyselinu sírovou. Je výhodné, aby se podle vynálezu mechanická separace vodonerozpustných nečistot spojila s dosud samostatnou operací zahuštění suspenze siřičitanu hořečnatého, neboť tyto operace mají stejnou fyzikální podstatu.

Výhodou způsobu oddělování nečistot podle vynálezu je to, že odstraňuje z odsiřovacího procesu jak vodorozpustné, tak vodonerozpustné nečistoty a kontinuálně udržuje jejich obsah v odsiřovacím procesu na nízké koncentraci. Proto prakticky nedochází k degradaci cirkulovaného oxidu hořečnatého v důsledku jeho reakce s nečistotami, ani není narušena funkčnost a provozuschopnost odsiřovací linky nahromaděnými nečistotami. Není nutné vycházet a ke krytí ztrát používat čistý oxid hořečnatý, ale je možné použít odpadní přírodní magnezit, který je levný a snadno dostupný. Velkou předností způsobu podle vynálezu je náhrada problematické a náročné kyselé rafinace; tím odpadá operace, kdy se pracuje v kyselém silně agresivním prostředí, a stoupne výkon kalcinační jednotky o cca 10 %, respektive docílí se úspora paliva na kalcinaci o cca 10 %. Přitom těchto účinků se dosáhne na jednoduchém zařízení.

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

Hnědouhelné spaliny o teplotě 180 °C, obsahující 0,6 hmot. % oxidu siřičitého, se kontinuálně uváděly do absorberu 1 v množství 1 000 kg/h. Při průchodu absorberem se ochladily na 60 °C a odsířily se z 92 % a takto vyčištěné se vypouštěly do atmosféry. Absorbér 1 se zkrápěl suspenzí cirkulovanou čerpadlem 2 intenzitou 5 m³/h. Cirkulační suspenze obsahovala 10 hmot. % pevné fáze, 90 hmot. % kapalnou fázi a doplňovala se uváděním technologické vody v množství 60 l/h a páleným magnezitem v množství 0,3 kg/h o složení 75 hmot. % oxidu hořečnatého, 6 hmot. % oxidu železitého, 3 hmot. % oxidu křemičitého a 3 hmot. % oxidu vápenatého. Část cirkulované suspenze se na výtlačku z čerpadla 2 v množství 200 l/h uváděla do uzlu zahuštění a separace 3, sestávajícího z cyklonové baterie a bubnového filtru, kde se rozdělila na suspenzi obsahující krystaly siřičitanu hořečnatého, přičemž obsah pevné fáze v této suspenzi byl 50 hmot. %, dále na filtrační koláč 4 obsahující vodorozpustné

nečistoty, obsah pevné fáze zde byl 55 hmot. %, a na čirou kapalinu. Čirá kapalina se vracela k odsiřování do absorberu 1 a filtrační koláč A, jehož pevná fáze obsahovala podle analytického rozboru 30 hmot. % oxidu křemičitého, 25 hmot. % oxidu hlinitého, 20 hmot. % oxidu železitého a 10 hmot. % síranu vápenatého a 5 hmot. % siřičitanu hořečnatého, se odváděl na odkaliště. Suspenze obsahující krystaly siřičitanu hořečnatého se pak zaváděla do rotační pece 4 vyhřívané svítiplynem na teplotu 800 °C. Kalcinát, kterého vzniklo 6 kg/h s obsahem 80 hmot. % celkového hořčíku vyjádřeného ve formě oxidu hořečnatého, a 10 hmot. % vodonerozpustných nečistot se vracelo do absorberu 1. Plyny z kalcinace, které obsahovaly 12 hmot. % oxidu siřičitého o teplotě 350 °C se uváděly do absorberu 5, ve kterém se čerpadlem 6 cirkuloval vypírací roztok, přičemž teplota vypíracího roztoku se ustálila na 75 °C. Plyn vystupující z absorberu 5 měl teplotu 80 °C a odváděl se jako zdroj čistého oxidu siřičitého k dalšímu zpracování. Část cirkulované vody se za čerpadlem 6 odváděla k likvidaci odpadních vod. Její pH se pohybovalo kolem 3 a obsahovala 1,5 hmot. % F⁻, 0,8 hmot. % Cl⁻, 3 hmot. % Mg²⁺, 2,5 hmot. % Na⁺, 0,5 hmot. % K⁺, 1 hmot. % SO₄²⁻, 1,5 hmot. % SO₃²⁻.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob oddělování nečistot při odsiřování spalín magnezitovou technologií, vyznačený tím, že ze suspenze vzniklé při odsiřování spalín, obsahující krystaly siřičitanu hořečnatého a vodonerozpustné nečistoty suspendované v roztoku s obsahem vodorozpustných nečistot, se mechanicky separují vodonerozpustné nečistoty, které se vedou k likvidaci, a takto přečištěná suspenze se vede k termickému rozkladu, načež se plyny s obsahem/oxidu siřičitého, vzniklé při termickém rozkladu, uvádějí do kontaktu s technologickou vodou, a vzniklý roztok vodorozpustných nečistot se vede k likvidaci a oxid siřičitý k dalšímu zpracování.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že současně s mechanickou separací vodonerozpustných nečistot se provede zahuštění suspenze.

1 výkres

