



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238 515

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 09 83
(21) PV 6672-83

(51) Int. Cl.¹
B 01 D 53/34

(40) Zveřejněno 16 04 85
(45) Vydáno 01 11 87

(75)
Autor vynálezu

NAJMR STANISLAV ing., MNÍŠEK POD BRDY, CHVATÍK JIŘÍ ing.,
PROKLÉŠKA FRANTIŠEK ing., ČERMÁK KAREL ing.,
VEJVODA JOSEF ing.CSc., PRAHA, MARKALOUS FRANTIŠEK ing.,
HEGNER PAVEL ing.CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

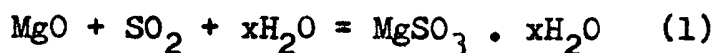
(54) Způsob odsiřování plynů magnezitovou technologií

Způsob řeší zjednodušení dosavadní magnezitové odsiřovací metody a to jak z hlediska technologického, tak i investičního, za současného zvýšení stupně odsiřování. U tohoto způsobu, který používá vypírání v suspenzi, obsahující jako aktivní složku kysličník, případně hydroxid hořečnatý, se alespoň část vypírací suspenze odvádí z procesu odsiřování, načez se z této části oddělí pevná fáze s obsahem siřičitanu hořečnatého. Získaná kapalná fáze se znovu vrací k použití pro vypírání a současně se do vypírací suspenze přidá hořečnatá surovina, např. pálený magnezit v množství nahrazujícím podíl hořčíku v oddělené pevné fázi.

Vynález se týká způsobu odsiřování plynů magnezitovou technologií.

Jak známe je magnezitová technologie odsiřování plynů jeden z mnoha navržených postupů na odsiřování a ve světě doznala i průmyslové realizace při odsiřování spalin tepelných elektráren. Výstavba dalších jednotek se připravuje. Tato technologie spočívá v tom, že se kouřové plyny vypírají suspenzí, která jako aktivní složku obsahuje kysličník hořečnatý MgO , respektive hydroxid hořečnatý $Mg(OH)_2$.

Odsiřování probíhá zejména podle rovnice



Vznikající siřičitan hořečnatý je vzhledem k jeho malé rozpustnosti přítomný zejména v pevné fázi a to podle teplotních podmínek buď jako $MgSO_3 \cdot 6H_2O$, nebo $MgSO_3 \cdot 3H_2O$, nebo jako směs obou těchto krystalohydrátů. Kromě krystalů siřičitanu hořečnatého obsahuje pevný podíl suspenze nečistoty, zejména popílek ze spalin. Sedimentací nebo filtrací suspenze se oddělí převážná část kapalné fáze, která se vrací zpět do odsiřování a získá se surový siřičitan hořečnatý, jenž se zbaví zbytků volné a části vázané vody sušením. Pak následuje kalcinace, t.j. tepelný rozklad surového siřičitanu ve fluidní nebo rotační peci s přímým ohřevem, při kterém probíhá obrácená reakce podle rovnice (1). Kalcinační plyn obsahuje 8-12 % hmot. dioxidu siřičitého SO_2 a vede se ke zpracování do výroby kyseliny sírové. Kalcinát, obsahující převážně kysličník hořečnatý MgO , se vrací na přípravu absorbentu a tím zpět do odsiřování. Patří tudíž magnezitová metoda ve svém dosud známém a používaném uspořádání mezi regenerativní odsiřovací technologie. To má velkou přednost pouze z hlediska ekologického (vzniká poměrně malé množství pevného odpadu), ale z hlediska

provozního představuje regenerace, t.j. termický rozklad siřičitanu hořečnatého, investičně a energeticky nákladnou a obtížnou operaci. Tento problém je ještě znásoben pevnými nečistotami obsaženými v odsiřovaném plynu. Tyto se totiž v absorpčním zařízení rovněž zachytí a vzhledem k tomu, že představují pevnou fázi fyzikálními vlastnostmi velmi podobnou krystalům siřičitanu hořečnatého, nepodařilo se dosud uspešně vyřešit jejich oddělení. Důsledkem je stálé narůstání inertních nečistot ve vratném MgO . Jsou známy dva postupy řešení těchto obtíží. Při jednom se před odsiřovací absorbér vkládají několikastupňové elektrofiltry, které mají zachytit pevné nečistoty z odsiřovaného plynu. Jejich účinnost, zejména při dlouhodobém provozu, není absolutní a proto se část vratného MgO odvádí jako odpad a nahrazuje se čerstvým čistým MgO . Toto řešení vyvolává značné investiční energetické a provozní nároky na elektrofiltry, zvýšené náklady na čistý MgO a vzniká problém s odpadem. Druhý způsob, nazývaný kyselá rafinace, je založen na rozdílné rozpustnosti normálního a kyselého siřičitanu hořečnatého. Část suspenze vystupující z absorbéru se sytí dioxidem siřičitým odebíraným z termického rozkladu siřičitanu hořečnatého $MgSO_3 \cdot xH_2O$, takže se jeho krystalky rozpustí za vzniku kyselého siřičitanu hořečnatého $Mg(HSO_3)_2$, filtrací se oddělí nerozpustné nečistoty a filtrát se přidávkou MgO převede zpět na suspenzi krystalů normálního $MgSO_3 \cdot xH_2O$. Avšak i toto řešení představuje značné prodloužení technologie odsiřování o několik náročných operací a pokud je nečistot větší množství, je podíl suspenze vedený do kyselé rafinace a množství SO_2 zachycené touto suspenzí tak velké, že poklesne obsah SO_2 v plynech pod mez možnosti výroby kyseliny sírové. Pak by byla magnezitová technologie odsiřování zcela nepoužitelná. V takových případech je nutné aplikovat oba náročné postupy oddělování pevných inertů současně. Je rovněž známo, že jednou ze slabin magnezitové technologie je postupný pokles reaktivnosti vratného MgO a to jednak v důsledku jeho přepálení při tepelném rozkladu $MgSO_3$, který probíhá při teplotě 800 až 900°C, jednak v důsledku chemické interakce s pevnými nečistotami, zejména popílkem. Zapříčiňuje to snížení účinnosti odsiřování a v praxi se to řeší občasným jednorázovým vyměněním

vratného MgO za čerstvý.

238 515

Technickým problémem, který řeší přítomný vynález je zjednodušení desavadní magnezitové odsiřovací metody a to jak z hlediska technologického, tak i investičního, za současného zvýšení stupně odsíření.

Výše popsané nevýhody odstraňuje způsob odsiřování plynů magnezitovou technologií, vypíráním v suspenzi, obsahující jako aktivní složku kysličník, případně hydroxid hořečnatý. Jeho podstata spočívá podle vynálezu v tom, že se alespoň část vypírací suspenze odvádí z procesu odsiřování, načež se z této části oddělí pevná fáze s obsahem siřičitanu hořečnatého a získaná kapalná fáze se znovu vrací k použití pro vypírání a současně se do vypírací suspenze přidá hořečnatá surovina např. pálený magnezit, v množství nahrazujícím podíl hořčíku v oddělené pevné fázi.

Hlavní výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v zásadní změně původně uzavřené technologie na technologii otevřenou. Využívá se spolehlivosti, jednoduchosti a vysoké účinnosti odsíření a absorpční části magnezitového způsobu a zjednodušuje se náročná a velice problematická regenerace oxidu hořečnatého. V případě, že se veškerý surový siřičitan hořečnatý odvádí z procesu odsiřování, odpadá zcela soubor regenerace, t.j. kalcinace siřičitanu hořečnatého, čištění pražných plynů a výroba kyseliny sírové. Investiční náklady na odsiřování se sníží minimálně o 50 % a v důsledku toho poklesnou o přibližně stejnou míru náklady energetické a provozní. Pokud se bude odvětvovat a odvádět mimo provoz odsiřování jen část vznikajícího siřičitanu hořečnatého, umožní to ekvivalentní zmenšení regenerační části, nebo v případě potřeby podstatné zvětšení kapacity odsiřovací linky. I částečné odvětvení však posune hraniční obsah prachu a pepílku v odsiřovaném plynu až několikanásobně, přičemž zcela odpadá jak zachycování těchto inertů elektrofiltry, tak kyselou rafinací. Představuje to další zhospodárnění magnezitové odsiřovací technologie a přispívá to k její universálnosti. Zaváděním čerstvé hořečnaté suroviny, např. velmi reaktivního páleného magnezitu, na krytí hořčíku vystupujícího z procesu odsiřování, se dosahuje vysokého stupně odsíření i na podstatně menších absorbérech.

Přednosti zjednodušeného způsobu odsiřování plynů magneziovou technologií jsou značné, průmyslové využití však přichází v úvahu jen tehdy, najde-li se odbyt a využití na siřičitan hořečnatý odváděný z procesu. Doposud se siřičitan hořečnatý ve světě nijak nevyužívá a tudíž ani nevyrábí, dokonce i v odborné literatuře je značně opomíjenou chemikálií. Z našeho šetření, výzkumu a poloprovozního ověřování však vyplývá, že siřičitan hořečnatý je velice vhodnou surovinou pro výrobu téměř všech ostatních sloučenin hořčíku a je snadným zdrojem velmi čistého a koncentrovaného dioxidu siřičitého SO_2 . Rozkladem minerálními kyselinami vzniká patřičná hořečnatá sůl a SO_2 ; např. rozkladem kyselinou dusičnou podle autorského osvědčení ČSSR 221.359 lze vyrábět dusičnan hořečnatý, který se používá ve velkém množství jako kapalné Mg-N hnojivo. Chlorid hořečnatý, používaný ve stavebnictví na výrobu Sorellova cementu, nebo v chemickém průmyslu při výrobě MgO , lze vyrábět velmi jednoduchým a nenáročným rozkladem kyselinou solnou.

Velmi efektivní bude využití siřičitanu hořečnatého při výrobě celulózy magneziumbisulfitovou technologií. Doposud se varná kyselina, což je zejména roztok $\text{Mg/HSO}_3/2$, připravovala z SO_2 získaného spalováním síry a z MgO vyrobeného např. z mořské vody. Obě tyto komponenty výhodně nahradí siřičitan hořečnatý. Představuje to zjednodušení výroby celulózy a zejména úsporu na drahých surovinách.

Pro uplatnění siřičitanu hořečnatého v široké míře a ve velkých kvantech, vytváří podmínky technologie navržená v poslední době, t. zv. horká rafinace siřičitanu hořečnatého, např. podle autorského osvědčení ČSSR 209.952. Umožňuje velmi jednoduchým a přitom účinným způsobem oddělit nečistoty ze surového siřičitanu hořečnatého.

Způsob podle vynálezu má další přednost, výraznou zejména při odsiřování spalin tepelných elektráren a spočívá v možnosti přesunu chemické problematiky spojené s odsiřováním, která je elektrárně cizí, do existujících chemických závodů. Součástí elektrárny by pak byl pouze absorbér, filtrace a sušení surového krystalu siřičitanu hořečnatého. Další jeho zpracování, včetně

případné rafinace siřičitanu hořečnatého, by byla v kompetenci chemie. Tak např. by odpadla výstavba výroben kyseliny sírové v areálu elektrárny a využilo se stávajících kapacit výroben kyseliny sírové.

Příklad

De odsiřovacího absorbérů vstupuje 1 mil. Nm^3/h spalin o teplotě 180°C , které obsahují 0,31 % obj. SO_2 a $300 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ popílku. Absorbér je zkrápěn prací suspenzí čerpanou z cirkulačního zásobníku intenzitou 2700 t/h. Prací suspenze po projití absorberem stéká zpět do cirkulačního zásobníku. Do cirkulačního zásobníku se vnáší mletý pálený magnezit v množství 6,1 t/h (obsahující 80 hmot.% MgO a 20 hmot.% nečistot) a na krytí odparu $63 \text{ m}^3/\text{h}$ vody. Část suspenze stékající z absorbérů do cirkulačního zásobníku se v množství 210 t/h odvádí z procesu odsiřování. Na filtrační odstředivce se z ní oddělí kapalná fáze, která se vrací zpět k odsiřování do cirkulačního zásobníku. Pevná část se v sušárně zbaví zbytku ulpělé kapalné fáze. Získá se 20 t/h sušiny, která obsahuje 16,9 t/h krystalů siřičitanu hořečnatého $\text{MgSO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ a 3,1 t/h pevných nečistot. Tento surový siřičitan se volně ložený v krytých železničních vozech expeduje k dalšímu zpracování v chemickém průmyslu. Odsiřené spaliny, obsahující 0,003 % obj. dioxidu siřičitého SO_2 , se z absorbérů vedou na komín.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

238 515

Způsob odsiřování plynů magnezitovou technologií, vypíráním v suspenzi, obsahující jako aktivní složku kysličník, případně hydroxid hořečnatý, vyznačující se tím, že alespoň část vypírací suspenze se odvádí z procesu odsiřování, načež se z této části oddělí pevná fáze s obsahem siřičitanu hořečnatého a získaná kapalná fáze se znovu vrací k použití pro vypírání a současně se do vypírací suspenze přidá hořečnatá surovina, např. pálený magnezit, v množství nahrazujícím podíl hořčíku v oddělené pevné fázi.