

ČESKÁ
REPUBLIKA

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) 665-93

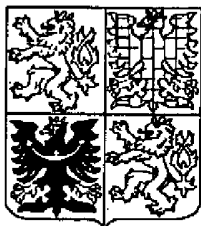
(13) A3

5(51)

B 01 D 53/34

C 01 B 17/82

(19)



(22) 10.08.92

(32) 10.08.92, 16.08.91

(31) 92DE/9200669, 91/4127075

(33) WO, DE

(40) 19.01.94

(12)

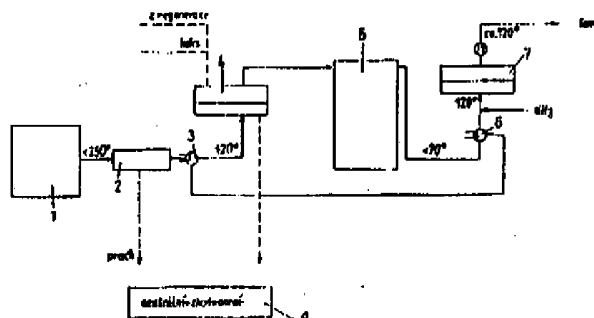
ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(71) Nymic Anstalt, Schaan, DE;

(72) Fattinger Volker dr., Arlesheim, CH;
Ritter Jürgen, Stuttgart, DE;

(54) **Způsob čištění odpadních plynů ze spalovacích zařízení**

(57) Způsob spočívá v tom, že se odpadní plyn, obsahující oxid siřičitý, těžké kovy a další toxické plyny, zvláště dioxin a furan. Adsorbční materiál z adsorberu se podrobí bezkyslíkové regeneraci, přitom vznikající plyn se pere a nakonec se zpracovává postupem oxid dusnatý - kyselina sírová na čistou kyselinu sírovou. Vede ze spalovacího zařízení (1) do prachového filtru (2). Dále se vede do tepelného výměníku (3) a do absorberu (4), který má pohyblivé lože tvořené aktivním koksem, kterým se vede odpadní plyn v protiproudu. Aktivním koksem se prakticky neabsorbuje chlorovodík, který se oddělí ve stupni (5) např. praním pomocí kyseliny chlorovodíkové. Odpadní plyn o teplotě pod 70 °C se v tepelném výměníku (6) ohřeje na teplotu 120 °C. V oddělovacím stupni (7) se přidávkem čpavku redukuje oxid dusnatý na elementární dusík. Znečištěný aktivní koks z absorberu (4) se v regenerátoru (9) podrobí regeneraci bez přístupu bez kyslíku, přitom vznikající plyn se zpracovává na čistou kyselinu sírovou. Rtuť, obsažena v této kyselině sírové se odděluje filtrací v podobě siřičíku rtuťnatého.



ORZAD	16. IV. 93	20. 1. 99
ORZAD		
ORZAD		
ORZAD		
ORZAD		

Způsob čištění odpadních plynů ze spalovacích zařízení

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu čištění odpadních plynů ze spalovacích zařízení, zvláště ke spalování odpadů obsahujících alespoň SO_2 , těžké kovy, zvláště rtuť, a rovněž další toxické plyny zvláště dioxin a furan, použitím obnovitelných adsorpčních materiálů.

Dosavadní stav techniky

Odpadní plyny spaloven obsahují chlorovodík, fluorovodík, rtuť a oxidy dusíku NO_x a rovněž vysoce toxické organické sloučeniny známé jako dioxin a furan. K dosažení čistého vzduchu se musí ze spalin vyloučit škodliviny a rovněž se musí pokud možno získat zpět jako plnohodnotná látka.

Jsou známa dvou nebo víceúrovňová mokrá postupy pracující na bázi vápna k vyloučení chlorovodíku, fluorovodíku a oxidu siřičitého, při nichž vznikají jako redukční produkty chlorid vápenatý a síran vápenatý. Tyto reakční produkty se ukládají na deponie. Dále je u těchto postupů nevýhodné, že vznikají znečištěné odpadní vody, které se buď musí podrobit čištění nebo se musí tepelně odstranit. Teprve po vyčištění se mohou odpadní vody zavést do odvodní stoky nebo do kanalizačního systému. Vesměs je tento způsob cenově náročný a zatěžuje okolí skladováním reakčních produktů na deponiích. Jsou známé koncepce, viz Chem. - Ing. - Tech. 60, 1988, strana 247 až 255, kterými principiálně se mohou zpracovat a získat zpět při čištění mokrym postupem praní unikající těžké kovy. Poněvadž jsou tyto postupy velmi nákladné, při nepříznivých poměrech cena - prospěch se berou jako hospodářsky smysluplné a ekologicky nutné.

Při získávání těžkých kovů u velkých elektráren se získá 2 000 t soli za rok, která se musí kontrolovat a ve velkém množství odvádět. U furanů a dioxinu se může využít jejich snadná destrukce při mírných teplotách zpětným vedením plynů znečištěných těmito látkami do spalovací pece.

Jsou známé návrhy získat použitím hydroxidu sodného jako neutralizačního činidla chlorid sodný jako průmyslově využitelný produkt a tím vyčistit deponované látky. Tato cesta je drahá a byla schůdná jen, když byl se zřetelem na vysoké požadavky čistoty chloridu sodného použitého v chloralkalické elektrolyze chlorovodík obsažený ve spalinách předem izolován od všech obvyklých škodlivin, což není možné dosud známým postupem k výrobě chloridu sodného.

Jsou dále známé suché sorpční postupy, které rovněž pracují na bázi vápna. Vznikající reakční produkty se deponují dohromady jako odpady s popílkem vznikajícím spalováním odpadků. U uvedeného postupu nastává další problém, že se nevyloučí dioxin a furan obsažené ve spalinách.

Problematické je u suchých i mokrých postupů oddělení rtuti v plynné podobě ze spalin. Suchými postupy není toto oddělení možné, mokrymi postupy není toto oddělení minimálně spolehlivé.

V DE 37 06 131 A1 je uveden způsob k odstranění škodlivin ze spalin, při němž se spaliny zpracované mokrým praním vedou množstvím adsorbčních zásypů. Přitom se využívá efektu, že se škodliviny usazují v adsorberu selektivně, přičemž menší molekuly se z adsorberu vytěsní, když nastává nasycení. Zpracování plynu předpokládá z odpadních plynů oddělení některých plynných podílů, které by mohly bránit následnému katalyckému oddělení. V prvním adsorpčním zásypu se musí adsorbovat těžké kovy, zvláště rtuť. V jednom nebo dvou dalších zásypech se musí adsorbovat oxid siřičitý a chlorovodík, znečištěný adsorpční materiál se nakonec převádí do dalšího adsorpčního stupně, ve kte-

rém se adsorbuje v plynu přesyceném amoniakem oddělený podíl. Adsorpční činidlo obsahující amoniak, oxid siřičitý a chlorovodík se dále spálí v kotli. Koks zatížený těžkými kovy z prvního adsorpčního stupně se oddělí a deponuje se. Jako adsorpční materiál se v první neregenerační linii použije koks z nístějové pece. Tento postup je proveditelný jen ve spojení s čištěním spalin, poněvadž by se v jiných případech převáděly všechny škodliviny při spálení adsorpčních prostředků znovu do spalin. Také se uvádí, že se mohou používat v adsorpčních stupních pro plynné škodliviny drahé aktivní druhy koksu a mohou se regenerovat. Co semsí provést se škodlivinami znovu uvolněnými při regeneraci, se přitom neuvádí.

Známy způsob je z uvedených důvodů použitelný jen pro konečné čištění předčištěných spalin.

Spalování koksu z nístějových pecí znečištěného škodlivinami přináší riziko, že se dioxin a furan při krátké době prodelevy v kotli nerozloží nebo tvoří z kyslíku a chloru v oblasti kotle, snad ještě s podporou kataliticky účinných podílů dioxinu a furanu, které dohromady s nerozloženým dioxinem a furanem vedou pozvolna k nárůstu koncentrace těchto vysocetoxických škodlivin ve spalinách. Oddělením dioxinu a furanu ze systému čištění spalin zbývá podle toho jen deponování koksu z nístějových pecí zatíženého škodlivinami, což však dále zvyšuje množství deponovaných odpadních produktů.

V „Energie Spectrum“, červen 1989, strany 13 až 16 je zveřejněn přehled znaků obvyklých postupů různých poskytovatelů. Přitom je zřejmé, že u všech adsorpčních postupů buď vzniká deponovaná látka nebo se spaluje znečištěný adsorpční koks a uhlí, což může být smysluplné jen ze shora již uvedených důvodů, když se adsorpce použije jen pro dočištění spalin.

U známých suchým sorpčních postupů se přidá k hořlavým látkám přídavek alkalických přísad k redukci škodlivin z kyselých plynů. Zpracování spalin takto redukovanych ve škodlivině

absorberem vede rovněž ke značným problémům. Produktem vápna použitým v suchém sorpčním procesu se nemusí například oddělit rtuť. Spalování znečištěného koksu z nístějové pece v kotli by vedlo k pozvolnému nárůstu koncentrace rtuti ve spalinách. Přesto se pamatuje v tomto případě na zpracování koksu z nístějové pece tak, že se zbytek oxidu siřičitého, chlorovodíkových a fluorovodíkových podílů a rovněž rtuti adsorbovaný v koksu z nístějové pece termicky desorbuje, rtuť se nakonec znovu adsorbuje na koksu z nístějové pece zušlechtěného sírou a obvyklé škodliviny a rovněž koks z nístějové pece zbavený škodlivin se zavádí do kotle. Koks z nístějové pece znečištěný jen rtutí a zušlechtěný sírou se musí uložit na speciálních deponiích.

Mezitím se jde při suché sorpci ještě jinou cestou k zachycení dioxinu a furanu a rovněž rtuti. K produktu vápna nasazenému při suché sorpci, který slouží k oddělení oxidu siřičitého, chlorovodíku a fluorovodíku, se připojí malé množství koksu z nístějové pece, které rovněž adsorbuje dioxin a furan a rovněž rtuť. Kromě toho adsorbuje koks z nístějové pece také ještě jistá množství oxidu siřičitého, chlorovodíku a fluorovodíku.

Tento způsob vede také jen ke zvětšení odpadních produktů, poněvadž koks z nístějové pece znečištěný škodlivinami společně s reakčními produkty vápna, zpravidla smísené s popílkem se musí uložit na deponiích.

K uložení koksu z nístějových pecí znečištěného dioxinem a furanem, rtutí, oxidem siřičitým, chlorovodíkem a fluorovodíkem není k dispozici dlouhodobý provoz. Samotné uložení na zvláštní deponii vychází se zřetelem na dioxan a furan a na rtuť nikoliv nezávadné. Při použití tohoto postupu pro čištění spalin ze spaloven byly obvykle značně zvýšeny náklady na deponování při nutném skladování reakčních produktů na zvláštních deponiích, které se až dosud skladovaly cenově příznivě na monodeponiích.

Také se nemůže tento postup při svém použití zřítí nasažení filtru z aktivního uhlí za suchou sorpci k oddělení zbytků oxidu siřičitého, - HCl a -HF, poněvadž se suchou sorpcí dosahuje jenom těžko požadované nízké zbytkové koncentrace škodlivin ve vyčištěném plynu. Spalování koksu z nístějové pece znečištěného škodlivinami v kotli je však v tomto případě nezávadné, poněvadž se uvolňují jen oxid siřičitý, chlorovodík a fluorovodík, pro které slouží suchá sorpce jako propad. Filtr z aktivního uhlí zde slouží pouze k dočištění spalin, nikoliv však k oddělení dioxinu, furanu a rtuti.

Všechny známé postupy zpracování spalin vedou k odpadním produktům, které se musí deponovat, když se má zmenšit nárůst koncentrace spalin s toxickými látkami.

Z DE 34 26 059 A1 je známý postup, kterým se mají adsorpčně oddělit ze spalin speciální organické škodliviny, zvláště dioxin a furan. Přitom se vychází z toho, že se při tomto oddělení současně oddělí také další škodliviny, jako oxid siřičitý a těžké kovy. Aktivní uhlí případně aktivní koks použité k absorpci se podrobí obvyklé regeneraci inertními plyny v oblasti teplot od asi 350 až 750°C. Ke štěpení dioxinu a furanu se desorpční plyn odebraný z regenerace a znečištěný škodlivinami ohřeje na teplotu od přes 1000°C až k asi 1400°C. Tím se má překročit teplota ke štěpení dioxinu a furanu, takže se tyto jistě rozloží. Doba prodlevy musí přitom u těchto teplot štěpení činit ve velkém uspořádání více sekund, například 5 až 10 s. Přitom musí být možné provést štěpení dioxinu a furanu hned při desorpci ve stupni regenerace. Koncept dalšího zpracování škodlivin není v této tiskovině uveden.

Podstata vynálezu

Vynález spočívá v základu úkolu v rámci zmenšování deponovaných odpadů nebo odpadních plynů zatěžujících okolí navrhnout

čištění odpadních plynů od oxidu siřičitého a rtuti a rovněž dalších toxických plynů, které dovoluje hodnotnou regeneraci.

Tento úkol je vyřešen podle vynálezu způsobem v úvodu uvedeného druhu následujícími postupovými kroky:

- odpadní plyn se vede adsorberem a přitom se uvolňuje oxid siřičitý, těžký kov a další toxické plyny,
- plyn opouštějící adsorber se podrobí dalšímu čištění a uvolňuje se,
- znečištěný adsorpční materiál adsorberu se podrobí regeneraci volným kyslíkem,
- obdržený plyn vzniklý regenerací se pere a konečně se zpracovává zařízením oxid dusnatý - kyselina sírová na čistou kyselinu sírovou.

U postupu podle vynálezu se vedou odpadní plyny se svými uvedenými součástmi do prvního adsorberu, kde se adsorbují oxid siřičitý, těžké kovy, zvláště rtuť, a toxický plyn, jako dioxin a furan. V porech adsorpčního materiálu, kterým výhodně je aktivní koks, černouhelný koks, se oxid siřičitý katalycky převádí na kyselinu sírovou. Adsorpce se vzhledem k výšce adsorpčního lože, kterým s výhodou je pohyblivá vrstva, a vzhledem k době prodlevy plynu v adsorberu dimenzuje a řídí tak, že se uvedené škodliviny odloučí až na měřeními prokazatelnou hranici. Ve výhodně používaném protiproudém způsobu se může přitom jednak dosáhnout oddělení oxidu siřičitého a jednak rovněž chlorovodíku a eventuálně fluorovodíku obsažených v odpadním plynu. Toto oddělení je možné, protože chlorovodík a eventuálně fluorovodík, v protikladu k oxidu siřičitému, se špatně vyděluje od adsorpčního materiálu, například aktivního koksu. Zvláště ale pro svoji vyšší molekulovou hmotnost chlorovodík a eventuálně fluorovodík adsorbované adsorpčním materiálem vytlačují adsorbovaný oxid siřitý. Při protiproudém postupu se adsorbují v horní vrstvě aktivního koksu nejprve chlorovodík a fluorovodík, poněvadž odpadní plyn proudící touto vrstvou dříve než opustí adsorber neobsahuje oxid siřičitý, pak byl

adsorbován již ve spodních vrstvách. Při použití pohyblivé vrstvy vstoupí horní vrstva aktivního koksu znečištěná chlo- rovodíkem a fluorovodíkem pozvolna do spodní vrstvy, kde přichá- zí do styku s oxidem siřičitým a kyselinou sírovou. Tím se chlo- rovodík a fluorovodík znovu desorbují aktivním koksem a místo nich se adsorbuje oxid siřitý. Proto se u tohoto způsobu dosahu- je, že chlorovodík a fluorovodík adsorberem jen prochází. Za adsorberem se může vyrobit z chlorovodíku, eventuálně snad po- oddělení z fluorovodíku, kyselina chlorovodíková a/nebo chlorid sodný v obchodní kvalitě. Vedle jeho vlastní funkce, totiž od- dělení škodlivin, slouží adsorber krátkodobě také jako filtr k odprášení odpadních plynů. Toto je potom zvláště významné, když vlastní filtry krátkodobě vynechají. Přitom na základě změření tlakového rozdílu bude jen malé množství aktivního koksu zatíženo popílkem, které v tomto případě slouží jako filtrační medium, pomocí jemně říditelného rozhodovacího systé- mu se roznese, musí se přerušit zastavením proudu surového vzdu- chu adsorberem. V každém případě se ale provádí ložem aktivního koksu v adsorberu dodatečné odprášení.

Pro odstranění odpadních plynů ze spaloven je k dispozici známý postup. Pracuje za vložení redukčního katalyzátoru nebo speciálního aktivního koksu k redukci NO_x za pomoci amoniaku. K oddělení vyčištěného odpadního plynu od všech dalších škodli- vin se tento plyn výhodně zavádí po regeneraci chlorovodíku do oddělovacího reaktoru, přičemž se k odpadnímu plynu před a/nebo během oddělování přimísí amoniak. Oddělení se provádí speciálním aktivním koksem. NO_x se redukuje katalicky působením amoniaku, takže plyn vypouštěný do atmosféry je bez škodlivin.

K desorpci škodlivého oxidu siřičitého a těžkých kovů, zvláště rtuti, která byla oddělena z odpadního plynu při adsor- pci adsorpčním materiálem a nakoncentrovala se, se dovede ad- sorpční materiál znečištěný škodlivinami na termickou regene- raci, po které se oddělí proséváním prach a podsítné od adsorp-

čního materiálu a přivedou se zpět do spalování. Při regeneraci se převede kyselina sírová nacházející se v porech adsorpčního materiálu, zvláště aktivního koksu, zpět na oxid siřičitý a odvede se v bohatém plynu, který představuje směs z inertního horkého plynu, znovu do plynné formy převedených škodlivin, když v přednostní formě provedení nastává ohřev znečištěného adsorpčního materiálu teplým inertním plynem. V bohatém plynu je také obsažena desorbovaná rtuť v plynné formě.

Inertní horký plyn prochází výhodně se vstupní teplotou přes 550°C , zvláště s teplotou 650°C , v protiproudu adsorpčním materiálem znečištěným škodlivinami. Nastavení teplého plynu na žádanou teplotu se může smíchat s bohatým plynem vystupujícím z regenerace o teplotě kolem 325°C . Kromě toho se může variací množství bohatého plynu, který se zavádí zpět a přimísí se k inertnímu plynu, nastavit obsah oxidu siřičitého v bohatém plynu příznivý pro uplatnění hodnotných látek. Teplým plynem se konvekčně ohřívá adsorpční materiál znečištěný škodlivinami, což díky dobrému přechodu tepla, zvláště z aktivního koksu, vede při protiproudém vedení teplého vzduchu k relativně krátkým dobám desorpce a k příznivému využití energie.

Při ohřevu adsorpčního materiálu znečištěného škodlivinami teplým plynem s teplotou kolem 650°C a dobou prodlevy adsorpčního materiálu v prvním regeneračním stupni více než půl hodiny, výhodně více než hodinu, se dioxin a furan zachycený na adsorpčním materiálu úplně rozloží. Poněvadž se provádí regenerace volným kyslíkem, nemohou vznikat rekombinace dioxinu a furanu.

Regenerovaný adsorpční materiál se může zavést zpět k obnovenému nasazení do adsorberu. Malá použitá množství adsorpčního materiálu se doplní vhodným, přivedeným, čerstvým, adsorpčním materiálem.

Bohatý plyn získaný regenerací obsahuje desorbovaný oxid siřičitý a těžký kov. Podle vynálezu se vytěží z bohatého plynu pomocí známého procesu - oxid dusnatý - kyselina sírová čistá kyselina sírová. Poněvadž se výtěžek kyseliny sírové získává podle vynálezu z odpadního plynu v návaznosti na regeneraci, tedy z bohatého plynu, je k dispozici koncentrace oxidu siřičitého příznivá pro postup oxid dusnatý - kyselina sírová a příznivé složení plynu obsahující oxid siřičitý, takže má například všeobecně nepatrný podíl jiných kyselin, jako chlorovodíkové, fluorovodíkové nebo podobně.

Postup oxid dusnatý - kyselina sírová je znám jako takzvaný „postup - olovená komora“ již dlouhou dobu k výrobě kyseliny sírové. Desetiletí se dále rozvíjí a je možné jej provádět pomocí malé aparatury, viz. V. Fattinger „Schwefelsäure, das Schlüsselerzeugnis der chemischen Industrie“ v Neue Zürcher Zeitung z 21. června 1989, strana 65.

Použití procesu oxid dusnatý - kyselina sírová dovoluje výtěžek dobré, obchodní, vysoce čisté kyseliny sírové, aniž by bylo potřebné bez zbytkové čištění bohatého plynu oxidu siřičitého z důvodu čistoty vzduchu. Výhodně se odpadní plyn vznikající v zařízení oxid dusnatý - kyselina sírová zavedou zpět do spalovacího zařízení. Plynné nebo aerosolové znečištění proto nevádí. Katalyticky pracující kontaktní zařízení, v němž se může zpracovávat plyn obsahující oxid siřičitý a rovněž kyselina sírová, nemohou tolerovat zbytky nečistot, protože plynnými a aerosolovými nečistotami by vzniklo poškození katalyzátoru.

Způsob podle vynálezu dovoluje výrobu kyseliny sírové s vysokou čistotou také tehdy, když plyn bohatý na oxid siřičitý obsahuje organické nečistoty, které se nemohou beze zbytku odstranit v předřazené pračce plynu. Kyselina sírová vyrobená za tohoto předpokladu v kontaktním zařízení je jen částečně okysličenou organickou látkou zakalena, a proto je méněhodnotná.

Je výhodné nastavit teplotu plynu přivedeného do zařízení oxid dusnatý - kyselina sírová na více než 60°C. V tomto případě se podaří úplná oxidace organických substancí, zvláště toxického dioxinu a furanu, protože denitridační Gloverova věž zařízení oxid dusnatý - kyselina sírová může pracovat při dostatečně velké teplotě. Tento efekt se ještě podpoří, když se v denitridačním stupni provede zkrápění v podstatě kyselinou nitrosylsírovou, která se ohřeje na teplotu $\geq 90^{\circ}\text{C}$.

Způsob podle vynálezu dovoluje oddělení oxidu siřičitého a eventuálně ve vypraném plynu bohatém na oxid siřičitý ještě obsažené rtuti, oxidujíc kyselinu nitrosylsírovou párami rtuti a absorbujíc sirník rtuťnatý. Vyrobená kyselina sírová, která může být 75 až 78 %, se potom může smíchat s $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, čímž se může filtrací oddělit sirník rtuťnatý.

Popis obrázků na výkresech

Vynález je v dalším objasněn pomocí příkladného provedení znázorněného na výkrese. Zde znázorňuje:

- obr. 1 schématické zobrazení čistících stupňů pro odpadní plyn ze spalovacího zařízení,
- obr. 2 schématické zobrazení stupňů k vytěžení hodnotné látky z látek oddělených při čištění podle obr. 1,
- obr. 3 schématické zobrazení zpracování bohatého plynu vznikajícího při desorpci.

Příklady provedení vynálezu

Obr. 1 objasňuje, že z kotle spalovacího zařízení 1, zvláště spalovny, přicházející odpadní plyn se zavádí do prachového filtru 2, kde se filtruje z odpadního plynu prach. Z výstupu prachového filtru 2 se odpadní plyn vede do tepelného výměníku 3 a potom o teplotě kolem 120°C do adsorberu 4, který má pohyblivé lože tvořené filtračním aktivním koksem, kterým se vede plyn

v protiproudu. Takovýmto adsorberem 4 je možné oddělení oxidu siřičitého, těžkých kovů, zvláště rtuti a rovněž dioxinu a furanu a zbytků prachu. Naproti tomu se prakticky neadsorbují plynný chlorovodík, který se ve stupni 5 následujícím za adsorberem 4, například praním, odděluje do kyseliny chlorovodíkové. Plyn opustí stupeň 5 s teplotou pod 70°C a znovu se ohřeje v druhém tepelném výměníku 6, který je účelně sdružen s tepelným výměníkem 3, na teplotu 120°C . Přídavkem NH_3 nastane v oddělovacím stupni 7 redukce oxidu dusnatého na elementární dusík. Na výstupu z oddělovacího stupně 7 je k dispozici bohatý plyn s teplotou kolem 120°C a může se komínem vypustit do okolí.

Obr. 1 naznačuje, že prach oddělený v prachovém filtru 2 a znečištěný aktivní koks z adsorberu 4 se dále zpracovává v centrálním zhodnocovači hodnotných látek.

Znečištěný aktivní koks z adsorberu 4 vstupuje do regenerátoru 9, ve kterém se aktivní koks známým postupem ohřívá inertním plynem horkým 650°C a uvolňují se z něj adsorbované složky kyseliny sírové a těžkých kovů, zvláště rtuti. Dioxin a furan eventuálně adsorbované na aktivním koksu se při regeneraci rozkládají termicky. Toto se zdaří zvláště, protože se regenerace v regenerátoru 9 provádí bez kyslíku.

Do regenerátoru 9 se dopravuje také aktivní koks znečištěný rtutí, dioxinem a furanem z malého druhého adsorberu 10 a rovněž se zpracovává jako znečištěný aktivní koks z adsorberu 4. Malý druhý adsorber 10 je vytvořen za zařízením 8 tepelného zpracování popílku, ve kterém se těžké kovy obsažené v popílku vytěží zpět jako tavitelné kovové soli a popílek se zesklí na inertní materiál. Uvedeným postupem je zajištěno, že se také s jistotou zachytí vysokotoxické látky obsažené v odpadním plynu ze zařízení 8 tepelného zpracování popílku a rovněž se zpracují jako látky obsažené v syrovém plynu.

Čistý plyn opouštějící druhý adsorber 10 se vede rovněž o teplotě kolem 120°C komínem ven do okolí.

Aktivní koks zpracovaný v regenerátoru 9 se dopravuje zpět k novému nasazení v obou adsorberech 4, 10.

Nepatrná ztráta koksu vznikající oběhem aktivního koksu mezi adsorpcí a regenerací se doplní vhodným množstvím čerstvého koksu.

Bohatý plyn opouštějící regenerátor 9 vstupuje do pračky 11 plynu, ve které se malým množstvím vody kolem 25 l za hodinu vyperou těžké kovy jako arsen, selén, kadmium a eventuální podíly kyselin, chlorovodíkové a fluorovodíkové. Toto malé množství vody se vede s malým zbytkem látek zpět do kotle spalovacího zařízení 1. Plyn vystupující z pračky 11 plynu se zavádí do zařízení 12 oxid dusnatý - kyselina sírová, ve kterém se vyrábí vysoce čistá 75 až 78 % kyselina sírová a odfiltruje se rtuť ve formě sirníku rtuťnatého. Ze sirníku rtuťnatého ve formě filtračního koláče se může zpětně vytěžit kovová rtuť. Obr. 3 detailně znázorňuje zpracování desorpčních plynů na výstupu regenerátoru 9. Plyn vstupuje nejprve do suchého odlučovače 13 prachu, kterým se odlučuje náhodný uhelný prach vznikající v regenerátoru 9. Odloučený prach se přivádí do kotle spalovacího zařízení 1. Bohatý plyn zbavený prachu vstupuje potom přes třetí tepelný výměník 14 do stupně 15 praní a chlazení, ve kterém se vyperou stopy těžkých kovů, jako je arsen, selen, kadmium a rovněž nahodilé složky plynného chlorovodíku a fluorovodíku. Plyn takto vyčištěný se nakonec vede do zařízení 16 na výrobu kyseliny sírové, ve kterém se z oxidu siřičitého z bohatého plynu, přídavkem HNO_3 a vody a rovněž vzduchu vyrobí Fattingerovým postupem kyselina sírová. K úplné oxidaci organických substancí, zvláště toxických dioxinu a furanu, je žádoucí pracovat při dostatečně vysoké teplotě s denitridační Gloverovou věží. Za tímto účelem se čištěný plyn bohatý na oxid siřičitý ohřeje ve třetím tepelném výměníku 14 na teplotu přes 60°C , například na 120°C .

Nitrosylsírová kyselina ve výplňovém tělísku věže oxiduje páry kovové rtuti, které mohou být obsaženy ve vypraném plynu bohatém na oxid siřičitý, a absorbuje se jako sirník rtuťnatý.

V zařízení 16 na výrobu kyseliny sírové se produkuje 75 až 78 % ní kyselina sírová a v odlučovači 17 rtuti se přidá $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, čímž se síran rtuťnatý převede na sirník rtuťnatý. Získaný sirník rtuťnatý se odděluje filtrací v odlučovači 17 rtuti, takže na výstupu odlučovače 17 rtuti vystupuje vysoce čistá kyselina sírová a čistý sirník rtuťnatý. Produkovaná 75 až 78 % ní kyselina sírová má bezprostředně obchodní kvalitu a může se použít jako akumulátorová kyselina. Ze získaného sirníku rtuťnatého se nechá zpět vytěžit rtuť v kovové formě.

Zařízení 16 na výrobu kyseliny sírové obsahuje Gay-Lussacovu věž, která se musí udržovat na nízké teplotě k udržení nízkých úbytků oxidu dusnatého. Se zařízením 16 je proto spojen chladicí stroj 18, který umožňuje absorpční teplotu pod 10°C .

Úbytek oxidu dusnatého podmíněný způsobem se může kompenzovat NO, které je k dispozici v bohatém plynu nebo přídavkem HNO_3 do denitridační věže. Při teplotě pod 10°C stačí k adsorpci oxidu dusnatého 1 g NO na 1 000 g SO_2 v plynu bohatém na oxid siřičitý a systém pracuje bez potřeby HNO_3 . V případě bohatého plynu bez NO činí spotřeba HNO_3 méně než 1 kg na 1 000 kg produkované kyseliny sírové.

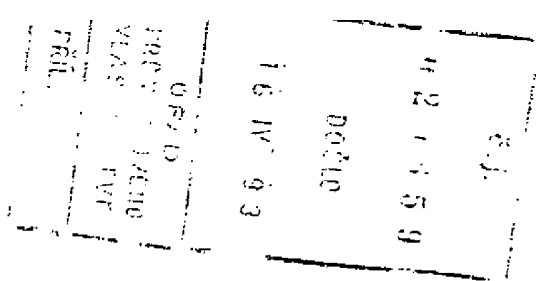
Zařízení 16 na výrobu kyseliny sírové obsahuje speciální věž, ve které se odváděné, produkované kyseliny úplně uvolňují z oxidu dusnatého. Denitridační Gloverova věž je na straně plynu oddělena od produkční denitridační věže a může vesměs pracovat za extrémně oxidačních podmínek, protože je také v odtoku dovolen malý obsah nitrosylsírové kyseliny. V horní části obsahuje denitridační Gloverova věž zkrápění nitrosylsírovou kyselinou a malým množstvím kyseliny dusičné. Je známo, že denitridační věž pracuje za tepla a exothermní reakce se provádí předeheříváním zkrápěcí kyseliny při teplotě přes 90°C .

Toto se využije ve známém zařízení 16 na výrobu kyseliny sírové k oxidaci organických sloučenin, například dioxinu a furanu, na CO_2 a H_2O .

Pročež tvoří zařízení 16 na výrobu kyseliny sírové dodatkový zajišťovací stupeň, ve kterém se rozkládají dioxin a furan, takže takto nemůže vzniknout koloběh, když se odpadní plyn ze zařízení 16 na výrobu kyseliny sírové vede zpět do kotle spalovacího zařízení 1.

Kyselina sírová produkovaná v zařízení 16 na výrobu kyseliny sírové je podstatně čistší než obchodně obvyklá kyselina sírová z kontaktního zařízení. Produkovaná kyselina je vhodná při odpovídajícím zředění destilovanou vodou bez dalšího jako elektrolyt do olověných baterií. Zařízení se může vytvořit tak, že vymytý plyn bohatý na oxid dusnatý přijde do styku jen se zařízením ze skla nebo z kyselinoodolné umělé hmoty. Způsob podle vynálezu se tím nechá provést a řídit bez těžkostí.

JUDr. Ota Švabík
advokát

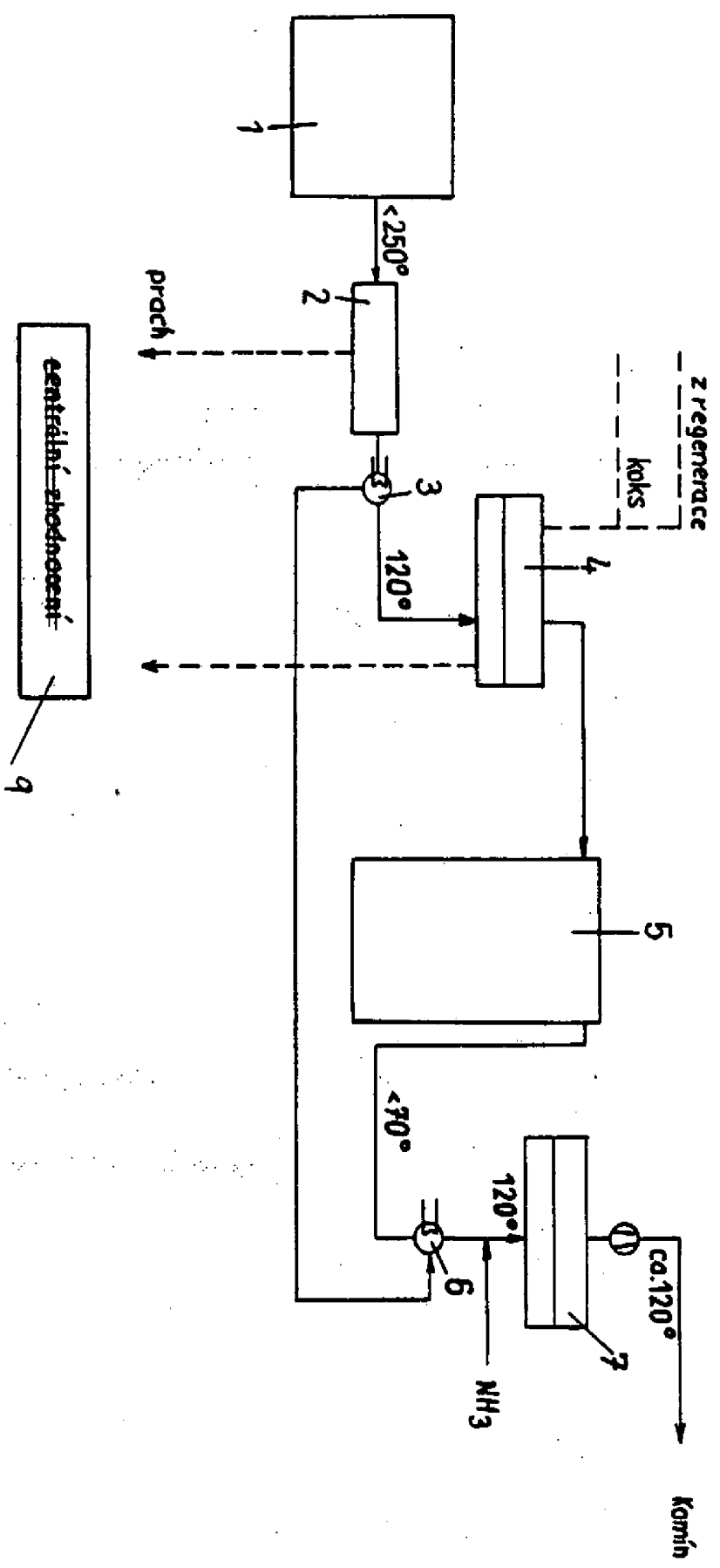


P A T E N T O V É N Á R O K Y

- 1) Způsob čištění odpadních plynů ze spalovacích zařízení zvláště ze spaloven, obsahujících alespoň oxid siřičitý, těžké kovy, zvláště rtuť a rovněž další toxické plyny, zvláště dioxin a furan, použitím obnovitelných adsorpčních materiálů, vyznačující se tím, že se odpadní plyn vede adsorberem (4) a přitom se ^{uvolňuje od} oxidu siřičitého, těžké kovy a dalších toxických plynů, plyn opouštějící adsorber (4) se podrobí dalšímu čištění a návazně se uvolní, adsorpční materiál z adsorberu (4) se podrobí bezkyslíkové regeneraci, bohatý plyn vznikající regenerací se pere a nakonec se zpracovává postupem oxid dusnatý - kyselina sírová na čistou kyselinu sírovou.
- 2) Způsob podle nároku 1) vyznačující se tím, že se teplota plynu přivedeného ke zpracování postupem oxid dusnatý - kyselina sírová nastaví na více než 60°C.
- 3) Způsob podle nároků 1), 2) vyznačující se tím, že postup oxid dusnatý - kyselina sírová sestává k uvolnění oxidu dusnatého z produkované kyseliny sírové z denitračního stupně, ve kterém se provádí zkrápění v podstatě nitrosylsírovou kyselinou, která má teplotu $\geq 90^{\circ}\text{C}$.
- 4) Způsob podle nároků 1) až 3) vyznačující se tím, že se rtuť obsažená v produkované kyselině sírové uvolňuje jako siřičitý rtuťnatý a následně se filtruje.
- 5) Způsob podle nároku 4) vyznačující se tím, že se do uvolněného siřičitého rtuťnatého přidá přídavek $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- 6) Způsob podle nároků 1) až 5) vyznačující se tím, že odpadní plyn se pro provedení postupu oxid dusnatý - kyselina sírová znovu zavede do spalovacího zařízení (1).

JUDr. Otakar ČVETRA
advokát

obráz

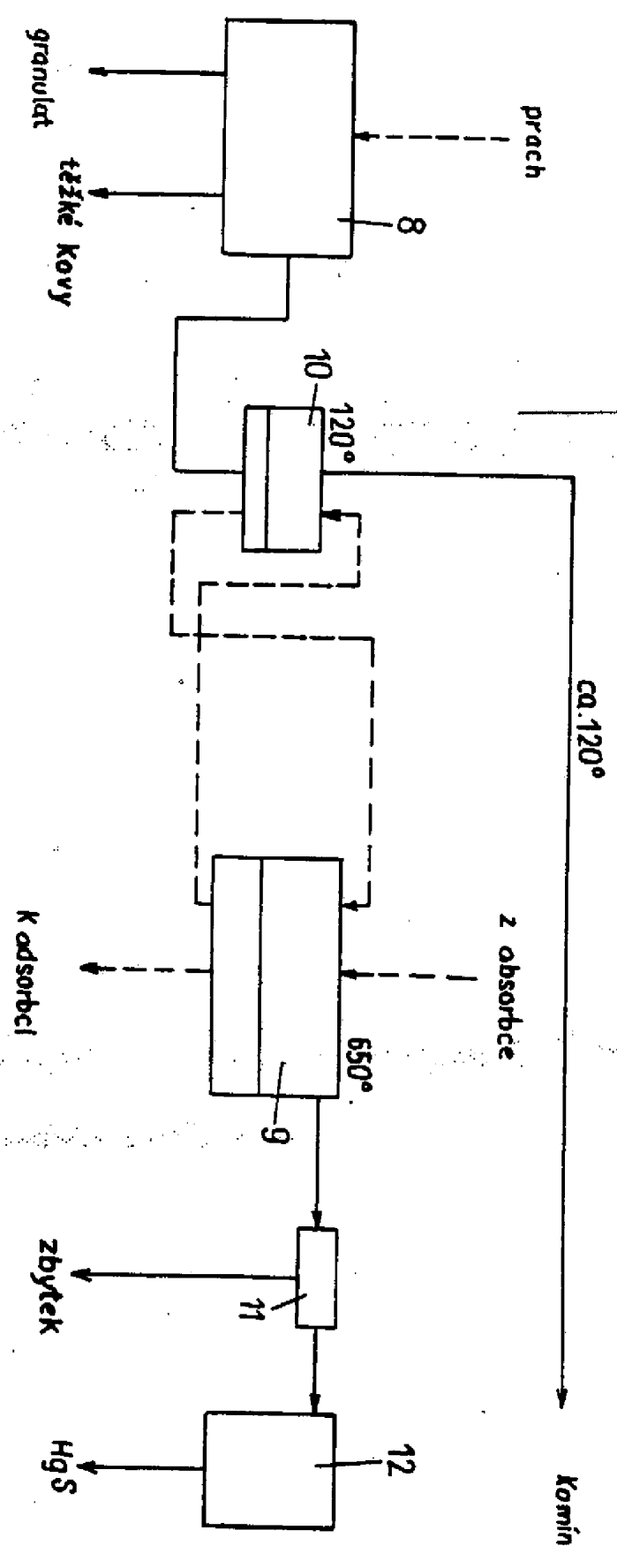


čističnický zariadenie

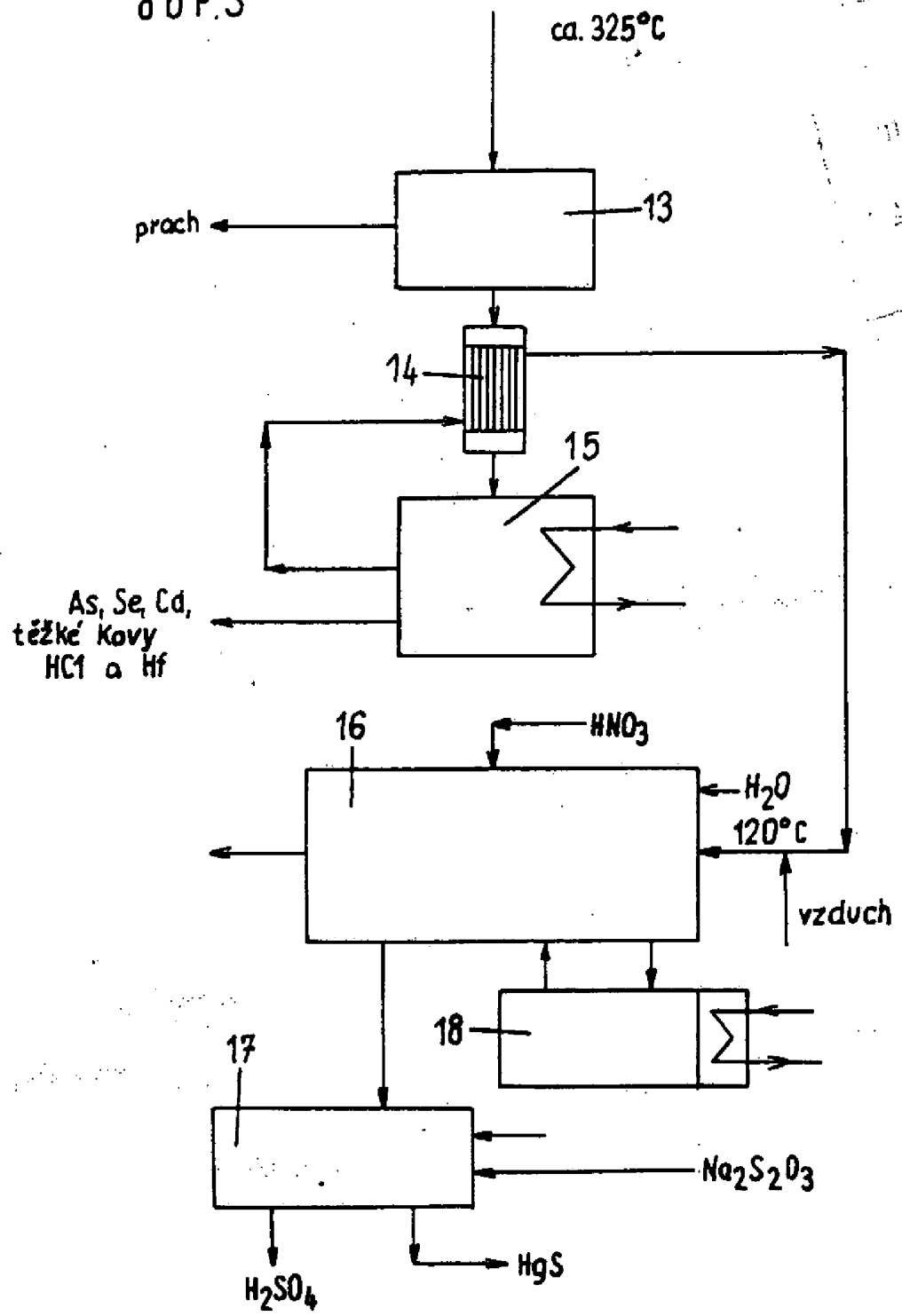
9

Handwritten notes and stamps in the top right corner, including a date stamp: 1974 10 23.

obr. 2



obr. 3



Handwritten notes and stamps in the top right corner, including a date stamp "1983" and some illegible text.