



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220670
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 D 53/34

(22) Přihlášeno 04 05 81
(21) (PV 3261-81)

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 12 85

(75)

Autor vynálezu

ŠKRNA STANISLAV ing., KLIMEČEK ROSTISLAV, KEHAR JOSEF ing.,
ÚSTÍ nad Labem, KADLAS PRAVDOMIL ing. CSc., PÁLFFY ALEXANDER
ing., PŘEROV

(54) Způsob odstraňování kysličníků síry z odpadních průmyslových plynů

1

Účelem vynálezu bylo nalézt metodu jak vypírat kysličníky síry z průmyslových plynů s využitím odpadní kyseliny sírové. Tohoto cíle se dosáhne tak, že odpadní plyny o teplotě vyšší, než je jejich rosný bod se vypírají kyselinou sírovou o koncentraci 10 až 30 % hmot., která dále obsahuje 1 až 13 proc. hmot. síranu železnatého. Je vhodné používat kyselinu sírovou z výroby titanové běloby. Vypírací kyselina necirkuluje v absorpčním uzlu.

2

Vynález se týká způsobu odstraňování kyslíčnicků síry z odpadních průmyslových plynů.

V odborné a patentové literatuře je zřejmého velké množství různých technologických postupů pro zachycování (separaci) kyslíčnicků síry z průmyslových odpadních plynů.

Přitom díky neobyčejně široké aktivitě v oboru odstraňování škodlivých průmyslových exhalací v posledních letech přibývají stále nové způsoby, zaměřené na zachycování, případně i využití zejména odpadních kyslíčnicků síry, které co do hmotnostního množství i co do počtu zdrojů představují nejzávažnější problém v oboru průmyslových exhalací.

Dosud známé postupy, zejména ty, které jsou zaměřeny též na zhodnocení odpadních kyslíčnicků síry, je už za současného stavu jen velmi obtížné navzájem srovnávat podle jednotného ekonomického hlediska.

Při neobyčejně rozmanitém charakteru zdrojů je nutno přihlížet k celé řadě specificky místních hledisek, která pak motivují i vyhledávání stále nových postupů nebo nových modifikací známých technologických principů.

Za jednu z podskupin z mnoha známých technologických postupů pro zachycování kyslíčnicků síry z průmyslových plynů lze považovat ty technologie, při nichž se kyslíčnický síry z plynů převádějí do vodného roztoku za vzniku různě koncentrované kyseliny sírové. Klasickým příkladem tohoto principu je výroba kyseliny sírové komorovým či věžovým způsobem. Průmyslově se uskutečňuje v soustavě absorpčních věží z kyslíčnicku siřičitého, který se po převedení do roztoku oxiduje vzdušným kyslíkem za přítomnosti kyslíčnicků dusíku, resp. kyseliny nitrosylsírové.

Oxidující dusíkaté sloučeniny se nakonec z produkované kyseliny desorbují, takže v procesu recyklují. Konečným výrobkem je kyselina sírová vhodná například pro výrobu fosforečných hnojiv.

Do této podskupiny patří též postup, v průmyslu známý pod názvem SULFACID, vyvinutý pro odstraňování a využití kyslíčnicku siřičitého z kouřových plynů tepelných elektráren. Jeho princip spočívá ve zkráplění horkých kouřových plynů, obsahujících SO_2 , vodou v aparátech, vyplněných uhlíkatým materiálem. Na povrchu smáčené výplně dochází ke kontaktu absorpčního média (vody, případně zředěné kyseliny sírové) se zpracovaným plynem, přičemž kyslíčnick siřičitý přechází z plynu do roztoku a oxiduje se kyslíkem z téhož plynu na kyselinu sírovou. Vyráběná kyselina sírová má koncentraci 10 až 20 % a k dalšímu využití je tedy nutno ji ještě zahušťovat.

Specifickým případem aplikace chemiko-technologického principu, charakteristického pro zaváděnou podskupinu známých postupů, je způsob podle USA pat. č.

3 853 502. Podle tohoto patentu se průmyslové plyny, odpadající z výroby kyseliny sírové kontaktním způsobem vypírají vodou nebo zředěnou kyselinou sírovou, přičemž se zvlhčují a vzniklá mlha kyseliny sírové (resp. původně v plynu přítomná) se zachycuje v absorpčním médiu za vzniku kyseliny sírové.

Jako nejvhodnější vypírací médium se uvádí kyselina sírová o koncentraci 65 až 75 %, která se v absorberu recykluje a jako aparát se používá Venturi trubice nebo výplňová kolona. Proces je možno uskutečňovat i ve více stupních, případně je též vhodné plyn před vstupem do procesu zahřát.

Nevýhodou shora uvedených známých postupů je buď potřeba přídavných chemikálií jako u klasické komorové výroby kyseliny sírové nebo velké rozměry a hmotnost aparátů u postupu SULFACID nebo spotřeba drahé energie na recirkulaci absorpčního média u postupu podle citovaného USA patentu.

Tyto nevýhody eliminuje modifikovaný způsob odstraňování kyslíčnicků síry z odpadních průmyslových plynů absorpcí ve vodném roztoku kyseliny sírové podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že vypírací kyselina obsahuje 10 až 30 % hmot. kyseliny sírové, 1 až 13 % hmot. síranu železnatého a případně do 2 % hmot. titanysulfátu. Absorpce se provádí za adiabatických podmínek, přičemž vypírací kyselina prochází absorpcí jen jednou, a to protiproudě vůči odpadním průmyslovým plynům.

Významným přínosem způsobu podle vynálezu je částečné zahuštění vypírací kyseliny využitím odpadního tepla plynu. Provozní teplota v adiabatickém procesu kontaktování plynu s vypírací kyselinou je značně zvýšena, obvykle v rozmezí 75 až 190 °C, což má velmi příznivý vliv nejen na srážení a odlučování kyslíčnicku sírového z plynu ale též na oxidaci a zachycování kyslíčnicku siřičitého, pokud je také obsažen ve zpracovávaném plynu. Teplota plynu nad jeho rosným bodem brání tvorbě aerosolu před vstupem do reakční zóny absorberu.

Při jednorázovém prosazení vypírací kyseliny sírové, tj. bez její recirkulace v absorberu, není zapotřebí vybavit tento zvláštním chlazením prací kyseliny.

Podrobněji je způsob podle tohoto vynálezu osvětlen v dále uvedeném příkladu provedení:

Kalcinační plyn odpadající při výrobě titanové běloby a teplotou 400 °C v množství 90 tis. m^3 (údaje množství provozních hmot jsou vztaženy na 1 h provozu) obsahující 350 kg kyslíčnicku sírového a siřičitého, je v absorpční koloně uváděn do kontaktu s kyselinou sírovou, odpadající rovněž z výroby titanové běloby. Kyselina sírová o koncentraci 20 % obsahující 10 % FeSO_4 je nastříkována do hlavy kolony v množství 20

m³. Plyn vstupuje do paty kolony a postupuje protiproudě k toku kyseliny. V koloně probíhá ochlazování plynu a ohřívání prací kyseliny tak, že plyn vystupující z hlavy kolony má teplotu 90 až 100 °C a kyselina vytékající z paty kolony má teplotu 75 až 85 °C. V průběhu tohoto vzájemného kontaktu plynu a kapaliny, při vysokém obsahu vodní páry v plynu, značně zvýšené teplotě kyseliny a v ní rozpuštěného FeSO₄ jsou vytvořeny velmi příznivé podmínky pro vznik a srážení kyseliny sírové, která se tvoří jednak hydratací SO₃ z plynu, a jednak oxidací v plynu obsaženého SO₂.

Výsledkem procesu je jednak odloučení 60 až 70 % kyslíčků síry z plynu a tomu odpovídající přírůstek kyseliny sírové v pracím roztoku, jednak zahuštění prací kyseli-

ny odparem 6 tis. kg vody. Kyselina sírová vytékající z paty absorpční kolony s koncentrací asi 27 % H₂SO₄ je bez recirkulace odtahována z procesu k dalšímu zpracování. Částečně ochlazený plyn, vystupující z hlavy kolony, může být ještě v dalším stupni dočištěn v mokřem elektrostatickém odlučovači a vyveden komínem do ovzduší.

Zvlášť příznivou okolností uvedeného způsobu provedení může být použití absorpční kolony s výplní vertikálně orientovaných šroubovic, které umožňují prakticky ideální protiproud plynného a kapalného proudu, což nejen zvýhodňuje převod tepla a hmoty ale navíc díky výhodnému gradientu parciálního tlaku vodní páry v plynu a kapalině zlepšuje podmínky parciální kondenzace vody a kyseliny sírové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování kyslíčků síry z odpadních průmyslových plynů absorpcí ve vodném roztoku kyseliny sírové, vyznačený tím, že vypírací kyselina obsahuje 10 až 30 % hmot. kyseliny sírové, 1 až 13 % hmot. síranu železnatého a případně do 2 % hmot. titanylsulfátu.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že absorpce se provádí za adiabatických podmínek, přičemž vypírací kyselina prochází absorpcí jen jednou, a to protiproudě vůči odpadním průmyslovým plynům.