



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223916

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 04 02 82
(21) (PV 776-82)

(51) Int. Cl.³

B 01 D 53/34

(40) Zveřejněno 25 02 83

(45) Vydáno 15 11 85

(75)

Autor vynálezu

JÍLEK PAVEL ing., NOVÁK EMIL ing., OUHRAEKA MILOSLAV ing., PRAHA

(54) Aktivované aditivum pro odsiřování plynů a způsob jeho přípravy

1

Vynález se týká aktivovaného aditiva, používaného pro odsiřování plynů suchými metodami, a způsobu jeho přípravy.

Znamé způsoby odstraňování oxidů síry z plynů lze v zásadě rozdělit do dvou skupin, a to na metody mokré a metody suché. Při mokřích metodách se oxidy síry, unášené proudem plynu, uvádějí do styku s vypírací kapalinou nebo suspenzí. Provozně používané prací kapaliny nebo suspenze obsahují s výhodou sloučeniny kovů alkalických zemin ve formě oxidů, hydroxidů, uhličitů, případně hydrouhličitů. Nejrozšířenější jsou mokré metody na bázi vápna, vzhledem k poměrně nízkým cenám suroviny. Mokré odsiřovací metody lze provozovat likvidačně, kdy reakční produkty jsou deponovány jako odpad, nebo regeneračně, s cílem vázat síru ze spalín do ekonomicky využitelné formy. Likvidační způsob je nejjednodušší, v praxi je však omezen na použití vápna nebo vápence jako neutralizační přísady.

Umožňuje při vypírce současně odstranit i popílek, vyžaduje však značné množství vápna nebo vápence a kladé velké nároky na plochu při deponii odpadů. Regenerativní pochody mokrého odsiřování jsou vesměs technologicky složitější, umožňují však zpětné získání oxidu siřičitého z reakčních zplodin a jeho zpracování na kyselinu sírovou, nebo na elementární síru. Úpravou podmínek, tj. přidáním rozpustných solí některých kovů do pracovního roztoku, je umožněna tvorba příslušného síranu jako další eventuality zhodnocení produktu.

Mokré metody nelze považovat za perspektivní, zejména pro značnou produkci odpadních vod, znečišťujících povrchové a spodní vody.

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny použitím suchých odsiřovacích metod, které pracují bez použití kapalin nebo suspenzí. Základem těchto metod je tzv. suchá aditivní

metoda, spočívající v injektáži velmi jemně mletého aditiva, kterým může být vápenec, oxid vápenatý, hydroxid vápenatý, dolomitický vápenec, dolomitický hydroxid vápenatý nebo oxid hořečnatý, do vhodně voleného místa spalovacího prostoru kotle. Ze přítomnosti kyslíku se oxid siřičitý, obsažený ve spalínách, váže jako síran vápenatý. Klasická editivní vápenecová metoda pracuje s malou účinností odsíření (20 až 40 %), neboť prореagování editiva není dostatečné i při značně nadstechiometrických dávkách. Je proto nutné podrobit editivum dodatečné reakci v mokřích absorbérech, nebo transformovat částečně zreagované editivum na hodnotný vedlejší produkt. Tyto následné kroky mají pochopitelně značný dopad na ekonomii odsiřovacího procesu.

Třetí možný způsob, jak zvýšit účinnost suché editivní metody, spočívá v předúpravě editiva tak, aby byla zvýšena jeho reakční schopnost. Úprava editiva je prováděna před vstupem do odsiřovacího procesu v samostatných technologických zařízeních. Aditivum je buď ze sucha smícháváno s aktivací látkou, nebo je impregnováno roztokem aktivací látky a posléze sušeno. Jako aktivací látky se používá anorganické nebo organické kyseliny jejich solí, oxidů nebo hydroxidů alkalických kovů apod. Nevýhodou uvedeného způsobu aktivace editiva je, že aktivace je prováděna mimo vlastní odsiřovací nebo spalovací zařízení a že aktivované editivum se při nástřiku do zařízení nachází v suchém stavu. Oddělená příprava aktivovaného editiva vyžaduje instalaci přídatných zařízení, jako např. míšičů, sprchovačů, sušárny, vedle dalších požadavků na spotřebu energie.

Výše uvedené nedostatky suché editivní metody resp. způsobu přípravy aktivovaného editiva jsou odstraněny aktivovaným editivem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že sestává z editiva v pevné formě a z roztoku aktivací látky, který tvoří film na povrchu editiva. Pevné editivum sestává alespoň z jednoho oxidu, hydroxidu, uhličitenu, hydrouhličitenu nebo siřičitanu kovu alkalických zemin, aktivací látku tvoří alespoň jedna anorganická nebo organická kyselina nebo jedna sůl silné anorganické nebo organické kyseliny alkalického kovu, amoniak, nebo kovu alkalických zemin, případně oxid nebo hydroxid alkalického kovu, nebo hydrouhličen alkalického kovu nebo amonium. Molární množství aktivací látky v editivu je 0,1 až 15 %. S výhodou je možno použít jako pevného editiva uhličenatý vápenatý nebo hydroxid vápenatý a jako aktivací látky chloridu vápenatého, přičemž molární množství chloridu vápenatého je v rozmezí 1 až 5 %.

Dále se výše uvedené nedostatky odstraňují způsobem přípravy aktivovaného editiva, jehož podstata spočívá v tom, že se aktivace provádí rozstřikováním roztoku aktivací látky do proudu suchého, pevného editiva, a to těsně před vstupem aktivovaného editiva do prostoru odsiřovacího zařízení nebo spalovacího prostoru kotle.

Aktivované editivum podle vynálezu umožňuje dosáhnout vyššího stupně odsíření plynů, neboť v první fázi odsiřovacího procesu jsou sloučeniny síry v plynu obsažené kontaktovány s filmem roztoku aktivací látky na povrchu pevného editiva. Tím je dosaženo vyšší reaktivitě aktivovaného editiva než v případě, kdy editivum i aktivací látka jsou v pevném stavu.

Způsob přípravy aktivovaného editiva podle vynálezu vyžaduje podstatně menší nároky na rozsah strojního zařízení než v případě, kdy je aktivace prováděna v samostatné technologické lince, včetně konečného sušení aktivovaného editiva. Tím se náklady na proces odsíření s použitím editiva, aktivovaného postupem podle vynálezu, pronikavě snižují.

Způsob výroby aktivovaného editiva a zařízení pro provádění tohoto způsobu jsou zřejmé z obr. 1 a obr. 2. Na obr. 1 je znázorněna technologická linka přípravy roztoku aktivací látky a dopravy obou složek, tj. suchého editiva a roztoku aktivací látky do rozprašovacího zařízení, obr. 2 zobrazuje rozprašovací zařízení, ve kterém se provádí aktivace suchého editiva a jeho doprava do odsiřovacího zařízení nebo spalovacího prostoru kotle.

Na obrázcích je zobrazena nádrž 1 na přípravu roztoku aktivací látky, čerpadlo 2 na dopravu roztoku aktivací látky do rozprašovací trysky 7, zásobník 3 pevného editiva,

dávkovací zařízení 4 k dávkování pevného aditiva, potrubí 5 transportního vzduchu, potrubí 6 pro dopravu roztoku aktivní látky, dále dýza 8 k injektáži aditiva a spalovací prostor 9 kotle.

Zařízení pracuje tím způsobem, že v nádrži 1 na přípravu roztoku aktivní látky se tato látka rozpustí v požadovaném poměru ve vodě. Roztok aktivní látky se pomocí čerpadla 2 na dopravu roztoku aktivní látky čerpá potrubím 6 na dopravu roztoku aktivní látky do rozprašovací trysky 7, která roztok rozpráší do proudu jemně mletého pevného aditiva, dopravovaného do dýzy 8 k injektáži aditiva ze zásobníku 3 pevného aditiva pomocí dávkovacího zařízení 4 a transportního vzduchu, přicházejícího z potrubí 5 transportního vzduchu. Roztok aktivní látky vytváří na částicích pevného aditiva film a takto aktivované částice pevného aditiva, jsou vedeny dýzou 8 k injektáži aditiv do spalovacího prostoru 9 kotle, kde se mísí se spaliny, z nichž odstraňují sloučeniny síry, a to zejména oxidy síry, vznikající při spalování paliv, síru obsahujících.

Příklady použití

Výhody podle vynálezu lze demonstrovat na příkladech, kdy jsou odsiřovány kouřové plyny z výtopny pro menší sídliště, spalující mazut.

Výtopna má následující parametry:

množství spalovaného mazutu:	945 kg.h ⁻¹
průměrný obsah síry:	2,7 % hmotnosti, tj. 25,5 kg.h ⁻¹
emise SO ₂ bez odsíření:	51 kg.h ⁻¹

Odsiřování kouřových plynů z výtopny je prováděno suchou aditivní metodou. Jako editiva je postupně použito uhličitanu vápenatého, hydroxidu vápenatého a dolomitického vápence. Jako aktivní látky je postupně použito roztoku chloridu vápenatého, kyseliny octové, kyseliny citronové, kyseliny chlorovodíkové a siřičitanu sodného.

Příklad 1

Jako editiva je použito uhličitanu vápenatého. V etapě A je odsiřováno neaktivovaným editivem, v etapě B je editivum aktivované roztokem chloridu vápenatého. V připojené tabulce jsou u všech příkladů uvedeny spotřeby editiv a aktivní látky v jednotlivých etapách, včetně jednotlivých stupňů odsíření.

Etape	Spotřeba CaCO ₃ (kg.h ⁻¹)	Spotřeba akt. látky (kg.h ⁻¹)	Stupeň odsíření (%)
A	159,4	-	38
B	159,4	3,54	80

Molární množství chloridu vápenatého, přidávaného k editivu, činí 2 %.

Příklad 2

Jako editiva bylo použito hydroxidu vápenatého, které bylo v etapě B aktivováno roztokem chloridu vápenatého.

Etapa	Spotřeba $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Spotř. aktiv. látky ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Stupeň odsíření (%)
A	94,4	-	max. 40
B	94,4	2,83	80

Molární množství chloridu vápenatého, přidávaného k aditivu, činí 2 %.

P ř í k l a d 3

Jako aditiva bylo použito uhličitanu vápenatého, které bylo v etapě B aktivováno zředěnou kyselinou octovou.

Etapa	Spotřeba CaCO_3 ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Spotř. akt. látky ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Stupeň odsíření (%)
A	159,4	-	38
B	159,4	0,48	82

Molární množství kyseliny octové, přidávané k aditivu, činilo 0,5 %.

P ř í k l a d 4

Jako aditiva bylo použito uhličitanu vápenatého, které bylo v etapě B aktivováno roztokem kyseliny citronové.

Etapa	Spotřeba CaCO_3 ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Spotřeba aktivní látky ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Stupeň odsíření (%)
A	159,4	-	38
B	159,4	1,53	85

Molární množství kyseliny citronové, přidávané k aditivu, činilo 0,5 %.

P ř í k l a d 5

Jako aditiva bylo použito dolomitického vápence (44 % MgCO_3 , 55 % CaCO_3), aktivací látkou byla zředěná kyselina chlorovodíková.

Etapa	Spotřeba dolomit. vápence ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Spotřeba akt. látky ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Stupeň odsíření (%)
A	146,8	-	39
B	146,8	0,58	80

Molární množství kyseliny chlorovodíkové přidávané k aditivu činilo 1 %.

Příklad 6

Jako editiva bylo použito dolomitického vápence (44 % MgCO_3 , 55 % CaCO_3), aktivací látkou byl roztok siřičitanu sodného.

Etap	Spotřeba dolomit. vápence (kg.h^{-1})	Spotřeba akt. látky (kg.h^{-1})	Stupeň odsíření (%)
A	146,8	-	39
B	146,8	2,32	81

Molární množství siřičitanu sodného, přidávaného k editivu, činí 1 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

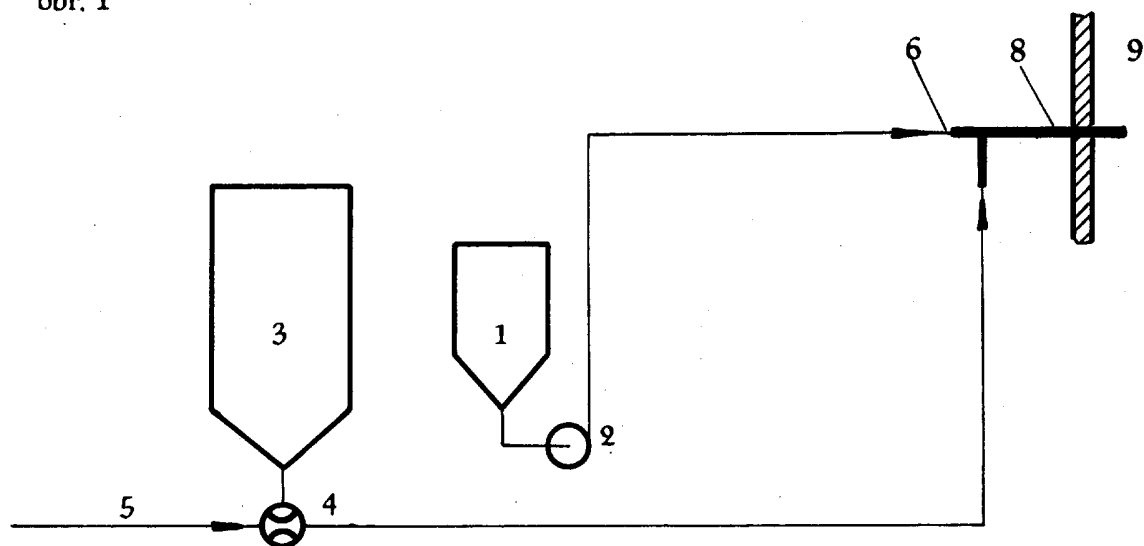
1. Aktivované editivum pro odsířování plynů, vyznačené tím, že sestává z editiva v pevné formě, tvořeného alespoň jedním oxidem, hydroxidem, uhličenem, hydrouhličenem nebo siřičitenem kovu alkalických zemin, a dále z roztoku aktivací látky, kterou je alespoň jedna anorganická nebo organická kyselina nebo jedné sůl silné anorganické nebo organické kyseliny alkalického kovu, amoniak nebo kovu alkalických zemin, nebo oxid nebo hydroxid alkalického kovu, nebo hydrouhličen alkalického kovu nebo amoniak, přičemž roztok aktivací látky tvoří film na povrchu pevného editiva a molární množství aktivací látky je v rozmezí od 0,01 až do 15 %.

2. Aktivované editivum podle bodu 1, vyznačené tím, že pevným editivem je uhličen vápenatý nebo hydroxid vápenatý a aktivací látkou je chlorid vápenatý, přičemž molární množství chloridu vápenatého činí 1 až 5 %.

3. Způsob přípravy aktivovaného editiva podle bodu 1, 2, vyznačený tím, že se do proudu suchého, pevného editiva vstřikuje roztok aktivací látky, a to těsně před vstupem aktivovaného editiva do odsířovacího prostoru.

1 výkres

obr. 1



obr. 2

