



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

223670
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 17/60

(22) Prihlášené 16 03 81
(21) (PV 1873-81)

(40) Zverejnené 28 01 83

(45) Vydané 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

SEHNÁLEK FRANTIŠEK doc. ing. CSc., TKÁČOVÁ KLÁRA RNDr. CSc.,
HOČMANOVÁ IRENA ing. CSc., KOŠICE

(54) Spôsob odsirovania spalín

1

2

Na odsirovanie spalín tepelných elektrární a iných zariadení, kde sa spaľujú palivá s obsahom síry sa použije surový magnézit aktivovaný vibračným mletím alebo iným mechanickým spôsobom. Pri styku aktivovaného magnézitu so spalinami, obsahujúcimi oxidy síry pri teplotách od 400 do 750 °C dôjde ku dekarbonatizácii magnézitu a naviazaniu oxidov síry na vznikajúci oxid horečnatý. Následne sa pevná fáza oddelí od spalín elektrostatickými alebo inými filtrami a spracuje sa ďalej známymi postupmi. Odsírené spaliny obsahujú menej ako 0,02 % objemu SO₂ a obsah SO₃ v pevnej fáze dosahuje nad 40 % hmotnosti.

Vynález možno aplikovať v energetike, oboru čistoty ovzdušia a magnézitovom priemyslu.

Vynález sa týka spôsobu odsirovania spalín.

Podľa dnes známych postupov sa odsirovanie spalín zo spaľovania pevných alebo tekutých palív s obsahom síry zabezpečuje viazaním kyslíčnikov síry na málo rozpustné zlúčeniny za použitia vápna vo forme vápenného mlieka. Vznikajúce vápenaté zlúčeniny sa spolu so zachyteným popolčekom ukladajú na skládky s nepriepustným dnom tak, aby nedošlo k prieniku rozpustných zložiek zrazeniny do vodných zdrojov. Napriek vysokej účinnosti tohto postupu bráni jeho rozšíreniu práve nedoriešenosť bezpečného ukladania produkovaného odpadu.

Rovnako problematické je riešenie odsirovania spalín za použitia plynného čpavku. Pri vysokej účinnosti tohto postupu vznikajúci síran amónny je možné využiť ako hnojivo, avšak len v obmedzenom množstve, podstatne menšom ako by odpovedalo obsahu sírnych oxidov v spalínach energetických a iných tepelných zariadení, ktoré sú v súčasnosti v prevádzke.

Použitie oxidu, resp. hydroxidu horečnatého vo forme magneziového mlieka pre odsirovanie spalín je tak isto známe a využívané v praxi. Postup spočíva v príprave magneziového mlieka tak, že sa kalcinovaný prírodný magnezit mieša s vodou na suspenziu, ktorou sa protiprúdne vypierajú oxidy síry zo spalín. Z nasýteného rmutu sa nechá vykryštalizovať siričitan a síran horečnatý, ktorý sa potom spolu s nerozpustnými zvyškami magnezitového kalcinátu a so zachytenými časticami popolčeka žiha za vzniku oxidu siričitého a oxidu horečnatého. Oxid siričitý sa použije na výrobu kyseliny sírovej, oxid horečnatý sa vracia na prípravu magneziového mlieka. Týmto postupom sa síce čiastočne rieši problém depónovania produktov odsirovania, ale proces si vyžaduje veľké objemy reakčných nádob, pretože oproti predchádzajúcim dvom postupom je reakčná rýchlosť oxidu horečnatého podstatne nižšia. Reakčná schopnosť recirkulovaného kalcinátu z rozkladu síran-siričitanu horečnatého je navyše znížená vysokou teplotou rozkladu týchto zlúčenín a znečistením produktu popolčekom.

Podstatného zlepšenia známeho stavu sa dosiahne spôsobom odsirovania spalín podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že spaliny sa uvedú do kontaktu s mechanicky aktivovaným magnezitom, vykazujúcim obsah kryštalickej fázy magnezitu menší ako 50 % pri teplote 400 až 750 °C. Prítom dochádza ku kalcinácii aktivovaného magnezitu, vzniku aktívneho horečnatého komplexu, ktorý veľmi účinne viaže prítomné oxidy síry vo forme síranu a siričitanu horečnatého.

Výhody dosiahnuté uplatnením spôsobu podľa vynálezu spočívajú v znížení spotreby energie na prípravu prírodného magnezitu pre odsirovací proces nahradením kalciná-

cie mechanickou aktiváciou, využití aktívneho horečnatého komplexu bezprostredne pri jeho vzniku na viazanie oxidov síry zo spalín, odvedenie síry z procesu vo forme pevných horečnatých zlúčenín za použitia jednoduchých v priemysle používaných postupov čistenia spalín od mechanických častíc, pričom po spracovaní zachyteného pevného podielu vyluhovaním ostane podstatne menšie množstvo pevného odpadu ako pri odsirovaní spalín vápnom a výluh, obsahujúci najmä rozpustné soli horčíka sa spracuje ďalej na hydroxid alebo oxid horečnatý známymi postupmi.

Odobraním tepla síronosných spalín na kalcináciu aktivovaného magnezitu sa zníži teplota spalín pod 400 °C, čo umožňuje ich účinné očistenie od mechanických častíc horúcimi elektrofiltrami.

Očistené spaliny sa vedú na využitie ich fyzického tepla s prípadným zachycovaním zvyškov mechanického úletu tkaninovými filtrami pri teplote okolo 100 °C, čo je umožnené znížením rosného bodu spalín ich odsírením pri vyššej teplote.

V elektrofiltru zachytená zmes horečnatých zlúčenín síry, popolčeka a nezreagovaného magnezitu sa vyluhuje vodou a vzniklý roztok rozpustných solí sa použije na výrobu čistého hydroxidu alebo kyslíčnika horečnatého postupom, ktorý je známy z výroby týchto zlúčenín z morskej vody.

Nerozpustný zvyšok, ktorého je podstatne menej ako v prípade použitia vápna alebo magneziového mlieka sa ukladá na odval alebo sa využije v stavebníctve pre výrobu pôrobetónu a pod.

Pr í k l a d

Mechanicky aktivovaný magnezit bol pripravený mletím odpadu z flotácie magnezitu o hmotnostnom zložení:

MgO	38,2 %
CaO	6,3 %
Fe ₂ O ₃	3,1 %
SiO ₂	3,5 %
strata žiarom	47,0 %

Pri amplitúde mletia 8 mm, čase 15 min. mal produkt mletia merný povrch 8,57 m². g⁻¹ a obsah kryštalickej fázy MgCO₃ poklesol pod 50 %.

Tento materiál bol vystavený pôsobeniu atmosféry pripravenej miešaním dusíka a oxidu siričitého tak, aby obsah SO₂ bol 0,3 percenta objemu pri teplote 600 až 650 °C. Pôsobenie zmesnej atmosféry na aktivovaný magnezitový prášok sa uskutočnilo vo vznose vo vertikálnej odporovo vyhrievanej kremennej trubici. Opakovaným vnášaním magnezitovej substancie do reakčného priestoru sa dosiahlo predĺženie doby vzájomného pôsobenia s atmosférou a vzrastu kon-

centrácie oxidu sýrového v pevnom produkte takto:

doža pobytu (min)	obsah SO ₃ (% hmot.)
2,1	16,7
4,2	30,3
6,3	41,1

Niekoľkonásobným prechodom atmosféry dusík — kyslíčnik siričitý cez uvedenú vertikálnu trubicu v protiprúde proti padajúcemu aktivovanému magnezitu sa dosiahlo zníženia koncentrácie SO₂ v zmesnej atmosfére až na 0,02 % objemu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob odsirovania spalín, vyznačujúci sa tým, že spaliny sa uvedú do kontaktu s mechanicky aktivovaným magnezitom, vykazujúcim obsah kryštalickej fáze magnezitu

menší ako 50 % pri teplote 400 až 750 °C a vzniklý síran a siričitan horečnatý sa od spalín odlúčia.