



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234 284

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 04 83
(21) (PV 2882-83)

(51) Int. Cl.³ B 01 D 53/34

(40) Zveřejněno 31 08 84
(45) Vydáno 01 03 87

(75)

Autor vynálezu

HAMAN JIŘÍ ing. CSc.,
KOČÍ JAN ing.,
MÍŠEK TOMÁŠ ing. DrSc.,

PRÁŠEK KAREL ing. CSc.,
VEJVODA JOSEF ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob odsiřování plynů

Proces magnezitové vypírky oxidu siřičitého z plynů, uspořádaný tak, že suspenze po absorpci se dělí na tekutý podíl, obsahující převážně síran hořečnatý, a na tuhý podíl obsahující převážně siřičitan hořečnatý a inertní složky. Procesní proud se síranem hořečnatým se použije pro výrobu čistého oxidu hořečnatého jako suroviny k výrobě hutnické keramiky, procesní proud se siřičitanem hořečnatým se využije k tepelné výrobě oxidu siřičitého pro produkci kyseliny sírové.

Vynález se týká odsiřování odpadních plynů obsahujících oxid siřičitý, především elektrárenských spalín, absorpční metodou s použitím vodního činidla obsahujícího hořečnaté sloučeniny, přičemž vznikající látky jsou zpracovávány za účelem jejich dalšího využití.

Proces odsiřování odpadních plynů může být veden dvěma způsoby:

a) Produktem odsiřování je málo rozpustný krystalický hydrát siřičitanu hořečnatého. Ten může být po separaci tepelně rozkládán za vzniku koncentrovaného oxidu siřičitého a oxidu hořečnatého, který je vrácen do okruhu absorpce.

b) Produktem odsiřování je dobře rozpustný síran hořečnatý. Ten může být srážecím postupem převeden opět na hydroxid hořečnatý, přičemž z odpadních plynů zachycený oxid siřičitý odpadá z procesu ve formě síranu vápenatého, hydroxid hořečnatý může být vrácen do absorpčního okruhu nebo použit k výrobě kvalitního slínku pro výrobu hutnické keramiky.

Společnou nevýhodou obou uvedených procesů je skutečnost, že v provozních podmínkách lze dosáhnout jen s obtížemi toho, aby z odpadních plynů zachycená síra byla ve formě pouze siřičitanu (metoda sub a) nebo pouze síranu (metoda sub b), směs siřičitanu a síranu činí při dalším zpracování potíže. Při siřičitanovém způsobu lze tvorbu síranů snižovat plynulým přidá-

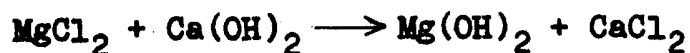
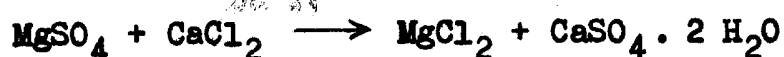
váním antioxidantů do absorpční suspenze, což však zvyšuje provozní náklady. Pro tepelný rozklad síranu doprovázejícího siřičitan je zapotřebí použít o několik set stupňů vyšší teploty (nebo i přídavku redukčního činidla) než pro rozklad siřičitanu hořečnatého, což vede ke zvýšení spotřeby energií a dále ke snížení absorpční aktivity recyklovaného oxidu hořečnatého. Jestliže však spolu s oxidem recirkuluje i nerozložený síran hořečnatý, dochází opět k energetickým ztrátám v souvislosti s tepelným zpracováním síranu, který se již absorpční reakce neúčastní a snižuje svým obsahem aktivitu absorpčního činidla. Při síranovém způsobu lze tvorbu siřičitanu omezit přidáváním silně oxidujících látek do absorpčního média, což zvyšuje provozní náklady. Siřičitan hořečnatý odchází s vyrobeným hydrátem síranu vápenatého na odval, čímž vznikají ztráty hořčíkových iontů a vážné vodohospodářské problémy. K dosažení vyššího stupně oxidace kyslíkem obsaženým ve spalínách se používá absorpčního zařízení o velkém objemu s delší dobou zdržení absorpční suspenze v absorpčním okruhu, což vede ke zvýšení investičních nákladů i provozních nákladů na cirkulaci absorpčního média.

Podstata způsobu odsíření plynů, zejména odpadních a kouřových, používajícího hořečnatého roztoku a/nebo suspenze, spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že absorpční suspenze po výstupu z absorpčního zařízení se rozdělí na kapalnou a tuhou fázi a tyto se odděleně zpracovávají dále. Kapalná fáze, která obsahuje dobře rozpustný síran hořečnatý, se kontaktuje s roztokem obsahujícím chlorid vápenatý a vysrážený hydrát síranu vápenatého se oddělí jako vedlejší produkt, kterým se odvádějí z procesu síranové ionty. Zbylý roztok chloridu hořečnatého se dále zpracovává hydroxidem vápenatým nebo dolomitickým

vápnelem za vzniku roztoku chloridu vápenatého (který tímto v procesu cirkuluje) a suspenze hydroxidu hořečnatého. Hydroxid hořečnatý je možno vracet zpět jako činidlo do absorpce nebo jej lze použít k výrobě čistého oxidu hořečnatého. Tuhá fáze oddělená z absorpční suspenze, obsahující převážně siřičitan hořečnatý, se případně zbaví tuhých inertních látek a zpracuje se tepelným rozkladem siřičitanu hořečnatého na plynný koncentrovaný oxid siřičitý jako další produkt odsíření spalin a na tuhý oxid hořečnatý, který je vrácen jako aktivní složka zpět do absorpce.

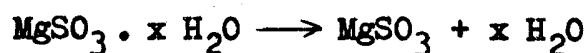
Při kombinovaném procesu podle vynálezu jsou zachovány všechny účinky obou dosud známých výše uvedených procesů, tj. provádí se odsíření odpadních plynů a zpracováním produktů absorpce se vyrábí koncentrovaný oxid siřičitý a/nebo čistý oxid hořečnatý, ale kromě toho se odstraněním nevýhod obou dosavadních procesů dosáhne nových účinků ve zjednodušení technologie a snížení nákladů. Není nutno přidávat antioxidanty ani oxidanty do absorpčního média, čímž se snižují provozní náklady. Nedochozí ke ztrátám hořčíku, neboť hořčík vázaný na siřičitan cirkuluje a hořčík vázaný na síran buď recirkuluje, nebo se zpracovává na použitelný produkt. Energetické náklady spojené s cirkulací absorpčního činidla jsou sníženy, neboť síran není recyklován a recyklovaný oxid hořečnatý je aktivnější než v případě siřičitanového způsobu. Nový proces umožňuje použít i takových druhů magnezitů a produktů jejich dalšího zpracování, které jsou levnější a svým složením a obsahem nečistot nejsou pro oba dosavadní způsoby vhodné. Absorpci lze provozovat v zařízení s menšími rozměry a při nižší cirkulaci absorpčního média než v případě síranového způsobu.

Způsob odsíření podle vynálezu, spočívající v kombinaci dvou dosud známých metod, sestává ze dvou částí: z absorpční části a z části zpracování suspenze. Jako suroviny pro přípravu absorpčního média se používá například měkce páleného magnezitu nebo odpadních látek vznikajících při tepelné úpravě flotačního koncentrátu magnezitu aj. K absorpčnímu činidlu není třeba přidávat látky podporující nebo omezující oxidaci siřičitanového iontu na síranový iont. Poměr vznikajícího síranu a siřičitanu v absorpčním médiu je závislý především na obsahu volného kyslíku v odsiřovaných plynech, na pH a teplotě absorpčního média, na technickém řešení absorberu a cirkulaci absorpčního média. Suspenze odebíraná z absorpční části je dělena sedimentací nebo odstředěním na kapalnou a tuhou fázi, které jsou zpracovávány odděleně, v podstatě známými postupy. Kapalná fáze, obsahující 20 až 80 % hořčíkových iontů ze vsádky do absorpce, a to ve formě dobře rozpustného síranu hořečnatého, se zpracovává srážecími reakcemi:



Chlorid vápenatý v procesu cirkuluje, zatímco vzniklé síranové ionty se ve formě hydrátu síranu vápenatého odvádějí na odval nebo na výrobu sádry. Namísto hydroxidu vápenatého je možno s výhodou použít dolomitického vápna. Hydroxid hořečnatý je možno vracet zpět do absorpce jako absorpční činidlo, nebo je ho možno po případném promytí tepelně zpracovat na čistý oxid hořečnatý a dále na hořečnatý slínek. Pevná fáze z absorpční suspenze, obsahující 80 až 20 % hořečnatých iontů ze vsádky

do absorpce, inertní příměsi z absorpčního média a zachycený pevný úlet z odpadních plynů, je zpracovávána tepelným rozkladem, prováděným při podmínkách vhodných pro rozklad siřičitanu hořečnatého na aktivní oxid hořečnatý:



který je vrácen zpět do absorpce, zatímco plyny obsahující koncentrovaný oxid siřičitý jsou použity například k výrobě kyseliny sírové. Inertní pevné příměsi obsažené v pevné fázi mohou být vyváděny z procesu například převedením siřičitanu hořečnatého na dobře rozpustný hydrogensiřičitan hořečnatý působením koncentrovaného oxidu siřičitého a následnou filtrací, odstředěním nebo pod.

Příklad

Elektrárenské spaliny, obsahující průměrně 8,5 g SO₂ v m³ a 6 až 8 % obj. volného kyslíku, se odsiřují kontaktováním s absorpční suspenzí, obsahující 0,3 % hm. volného oxidu hořečnatého. Účinnost odstranění oxidu siřičitého je 92 %. Pevná fáze suspenze sestává z 80 % z trihydrátu siřičitanu hořečnatého, kapalná fáze je koncentrovaným roztokem síranu hořečnatého, pH suspenze je 6,1 až 6,9. Desetina cirkulující absorpční suspenze je plynule odebírána ke zpracování. Ze zahušťovače se odčerpává zahuštěná suspenze krystalů trihydrátu siřičitanu hořečnatého, obsahující 36 % hm. MgSO₃, a vede se na tepelné zpracování, poskytující plyn s obsahem 10 až 12 % oxidu siřičitého a vratný oxid hořečnatý. Kapalná fáze odebíraná ze zahušťovače obsahuje

301 g/l síranu hořečnatého a používá se k výrobě čistého oxidu hořečnatého a sádry.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

234 284

Způsob odsiřování plynů, zejména odpadních a kouřových, za použití hořečnatého roztoku a/nebo suspenze jako absorpčního činidla, vyznačený tím, že absorpční suspenze je po výstupu z absorpčního zařízení rozdělena na kapalnou a tuhou fázi, přičemž kapalná fáze obsahující síran hořečnatý se dále zpracovává metodou srážení roztokem chloridu vápenatého a po oddělení vysráženého síranu vápenatého se konverzí hydroxidem vápenatým nebo dolomitickým vápnem získá roztok chloridu vápenatého, který se vrací do procesu, a suspenze hydroxidu hořečnatého, využitelná buď pro výrobu čistého oxidu hořečnatého, nebo jako recirkulující absorpční činidlo, zatímco tuhá fáze z absorpční suspenze se po případném oddělení inertních látek zpracuje tepelným rozkladem siřičitanu hořečnatého na koncentrovaný oxid siřičitý a na oxid hořečnatý, vrácený zpět do absorpce.