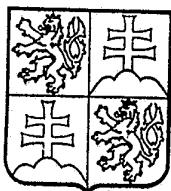


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

273 164

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
B 01 D 53/34

(21) PV 5061-85  
(22) Přihlášeno 05 07 85  
(30) Právo přednosti od 06 07 84 LU (85454)

(40) Zveřejněno 12 07 90  
(45) Vydáno 03 01 92

(72) Autor vynálezu

VAN VELZEN DANIEL, BREBBIA  
LANGENKAMP HEINRICH, CADREZZATE (IT)

(73) Majitel patentu

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT (EUROATOM),  
LUXEMBOURG (LU)

(54)

Způsob odstraňování oxidu siřičitého  
z horkých spalin a zařízení k provádění  
toto způsobu

(57) Řešení se týká odstraňování oxidu siřičitého ze spalin, při kterém oxid siřičitý reaguje v reaktoru protékaném spalinami s vodním roztokem bromu na kyselinu sírovou a kyselinu bromovodíkovou a potom se kyselina bromovodíková podrobí elektrolýze na vodík a brom, který se vrací zpět do reaktoru, přičemž kyselina bromovodíková se odděluje od kyseliny sírové v koncentrátoru protékaném horkými spalinami, potom se kyselina sírová, získávaná v koncentrátoru, podrobí dalšímu odpařování v přídavném koncentrátoru, protékaném plyny o teplotě v rozmezí 250 až 400 °C. Dále se řešení týká odpovídajícího zařízení.

Vynález se týká způsobu odstraňování oxidu siřičitého z horkých spalin a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Je známý způsob, při kterém se oxid siřičitý nechá reagovat v reaktoru, kterým proudí spaliny, s vodným roztokem bromu na kyselinu sírovou a kyselinu bromovodíkovou, potom se kyselina bromovodíková podrobí elektrolýze, při které vzniká vodík a brom, který se zavádí zpět do reaktoru protékanými spalinami. Kyselina bromovodíková se od kyseliny sírové oddělí odpařením v koncentrátoru, kterým proudí horké spaliny.

Takovýto způsob a odpovídající zařízení jsou známé z patentního spisu EP č. 0016 290. Vzniká zde kyselina sírová o koncentraci vyšší než 80 % hmot., pokud teplota spalin je alespoň 180 °C. V moderních elektrárenských zařízeních však tento předpoklad nemůže být splněn. Za prvé se zkouší s ohledem na životní prostředí snížit teplotu spalin na výstupu z komína elektrárny tak, jak je to jen možné bez újmy na provozu komína, za druhé kolísají teploty spalin silně s výkonem elektrárny. Tak může například teplota spalin, která při plném výkonu čini 150 °C, poklesnout při faktoru výkonu 0,3 na 100 °C. Je jasné, že při takto nízkých teplotách spalin není koncentrátor, zahřívaný spalinami, již tak účinný a že koncentrace kyseliny sírové alespoň 75 % hmot., která je nutná pro produkt schopný prodeje, se prakticky nedá dosáhnout.

Účelem předloženého vynálezu je odstranění výše uváděných nevýhod, to znamená, že úkolem je vypracování způsobu a zařízení pro jeho provádění tak, aby také při poklesu teploty spalin zůstala dostatečně vysoká koncentrace získávané kyseliny sírové.

Výše uváděné nevýhody jsou odstraněny vypracováním způsobu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že v koncentrátoru získaná kyselina sírová se podrobí dalšímu odpaření v přídavném koncentrátoru, protékaném plyny v rozmezí 250 až 400 °C.

Výhodně se jedná také o spaliny, které se po průchodu přídavným koncentrátem zavádějí do proudu čistěných spalin.

Výhodnost uvedeného způsobu spočívá v tom, že i při poklesu teploty spalin zůstává dostatečně vysoká koncentrace získané kyseliny sírové.

Podstata zařízení podle vynálezu spočívá v tom, že ke koncentrátoru je přiřazen přídavný koncentrátor, přičemž za reaktorem je zařazena promývací kolona, spojená vedením vyčištěných spalin s tepelným výměníkem, kterým prochází také vedení znečištěných horkých spalin do reaktoru.

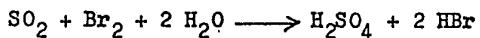
Přídavný koncentrátor je výhodně spojen s vedením spalin, odebíraných bezprostředně za ekonomizérem elektrárny. Také výhodně může být spojen přídavný koncentrátor s přívody vzduchu z předeříváče vzduchu z elektrárny.

Vynález je bliže objasněn na základě připojeného výkresu, který schematicky znázorňuje výhodnou formu provedení uvedeného zařízení.

Zařízení sestává ze šesti základních jednotek, totiž koncentrátoru 1, přídavného koncentrátoru 2, reaktoru 3, elektrolýzní buňky 4, promývací kolony 5 a tepelného výměníku 6. Koncentrátor 1, reaktor 3, promývací kolona 5 a tepelný výměník 6 jsou v řadě protékány malou částí čistěných spalin. Větší zbytek prochází nejprve tepelným výměníkem 6, kde vyčištěný proud spalin zahřívají na teplotu optimální pro odvod do komína, a odtud se přivádějí k prvnímu dílčímu proudu před vstup do reaktoru 3. Přídavný koncentrátor 2 je zásobován spalinami s vysokou teplotou, které jsou odebírány přímo za ekonomizérem neznázorněné tepelné elektrárny a po průchodu tímto přídavným koncentrátem 2 se zavádějí společně s dílčím proudem čistěných spalin do koncentrátoru 1. Alternativně se může použít také horký vzduch, pocházející z předeříváče vzduchu tepelné elektrárny.

V koncentrátoru 1 a přídavném koncentrátoru 2 se kyselina bromovodíková ze zahřáté směsi kyselin odpaří a je strhávána se spalinami, zatímco výsevroucí kyselina sírová

se koncentruje. V reaktoru se uvádí do kontaktu spaliny s bromem rozpuštěným ve vodě, přičemž probíhá následující reakce:



Z uvedené rovnice vyplývá vznik uvažované směsi kyselin. Aby se kontakt látek zintenzivnil, udržuje se směs stále v cirkulaci a při tom se vždy opět vstřikuje do reaktoru. Část této směsi se stále nastříkuje do koncentrátoru 1 a další část do elektrolýzní buňky 4. Tato elektrolýzní buňka 4 se známým způsobem zásobuje přes grafitové elektrody a štěpí se zde kyselina bromovodíková na molekulární brom a na vodík. Brom se vrací společně se zbytkem směsi opět do reaktoru 2, zatímco vodík se jako prodejní produkt odvádí.

V promývací koloně 5 se voda v uzavřeném okruhu nastříkuje vždy shora, přičemž spalinu proudí kolonou v protiproudě. Ztráty vody, které nastávají odpařováním v reaktoru 2 a způsobují zvýšení stavu vody v promývací koloně 5, se vyrovnávají tím, že se část vody z promývací kolony přečerpává zpět do reaktoru 2. Kapaliny, které se shromažďují v koncentrátorech, reaktoru a promývací koloně se přepravují běžným způsobem za odpovídajícího tlaku pomocí čerpadel 7, 8, 9, 10, a 11.

#### Příklad

Jsou uváděny parametry zařízení, které je schopno vyčistit množství spalin 20 000 m<sup>3</sup>/h. Údaje o prosazení se vztahují na normální tlak a teplotu okolí. Jsou vždy uváděny hodnoty pro plný výkon a pro částečný výkon s faktorem výkonu 0,3. Čistěné spaliny mají následující složení:

Dusík	72,9/75 % objemových
oxid uhličitý	14/11 % objemových
voda	9/5 % objemových
kyslík	4/9 % objemových
oxid siřičitý	790/470 ppm
celkový tok spalin	20000/6000 m <sup>3</sup> /h

Z celkového toku spalin přichází 66,3/64,4 % objemových do tepelného výměníku 6, 32,0/33,1 % objemových do koncentrátoru 1 a 1,7/2,5 % objemových pochází z ekonomizéru elektrárny a přichází do přídavného koncentrátoru 2.

Teplota nečištěných spalin před tepelným výměníkem 6 činí 150/100 °C a za tímto výměníkem 90/75 °C. Teplota vyčištěných spalin činí před tepelným výměníkem 6 41,7/30,9 °C a za tímto tepelným výměníkem 82/47 °C. Koncentrace kyseliny sírové je v obou provozních případech v koncentrátoru 1 okolo 50 % a v přídavném koncentrátoru 2 okolo 95%. V reaktoru 2 se vedle nepatrného množství molekulárního bromu v obou provozních případech nachází asi 15 % hmot. kyseliny bromovodíkové a 15 % hmot. kyseliny sírové. Zbytek tvoří voda.

Když se zvolí v reaktoru 2 vyšší podíl bromu, to znamená 20 % hmot. kyseliny bromovodíkové a 10 % hmot. kyseliny sírové, potom se volí vyšší podíl, totiž 51 % celkového toku spalin pro přívod do koncentrátoru 1 a nižší podíl, totiž 47,3 %, pro ohřívání vyčištěných spalin. Vyčištěné spaliny totiž přicházejí do tepelného výměníku při teplotě 41,7 °C a zahřívají se zde na teplotu 70 °C.

I když jsou výše uvedené hodnoty typické a vhodné pro jedno čisticí zařízení, není předložený vynález omezen pouze na tento příklad. Obzvláště u velkovýrobních zařízení může být rozdelení celkového toku spalin závislé na požadované minimální teplotě vyčištěných spalin na vstupu do komína a může být zvoleno jinak. Když má teplota

vyčištěných spalin na výstupu z tepelného výměníku 100 °C, potom se může například 71 % znečistěných spalin přivádět do tepelného výměníku 6 k zahřátí vyčištěných spalin na tuto teplotu, 23 % do koncentrátoru 1 a 6 % do přídavného koncentrátoru 2.

### P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob odstraňování oxidu siřičitého z horkých spalin, při kterém oxid siřičitý reaguje v reaktoru protékaném spalinami s vodným roztokem bromu na kyselinu sírovou a kyselinu bromovodíkovou a potom se kyselina bromovodíková podrobí elektrolyze, při které vzniká vodík a brom, zaváděný zpět do reaktoru, přičemž kyselina bromovodíková se odděluje odpařováním v koncentrátoru protékaném horkými spalinami od zkonzentrované kyseliny sírové, vyznačující se tím, že kyselina sírová, získávaná v koncentrátoru, se podrobí dalšímu odpařování v přídavném koncentrátoru, protékaném plyny o teplotě v rozmezí 250 až 400 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedené plyny představují také spaliny, které se po průchodu přídavným koncentrátem zavádějí do proudu čištěných horkých spalin.

3. Zařízení k odstraňování oxidu siřičitého z horkých spalin způsobem podle bodu 1, tvořené reaktorem s přívodem spalin a vodného roztoku bromu, elektrolyzní buňkou pro štěpení v reaktoru vznikající kyseliny bromovodíkové na vodík a opětne používaný brom, a koncentrátem pro koncentrování v reaktoru vznikající kyseliny sírové odpařováním, vyznačující se tím, že ke koncentrátoru /1/ je přiřazen přídavný koncentrátor /2/, přičemž za reaktorem /3/ je zařazena promývací kolona /5/, spojená vedením vyčištěných spalin s tepelným výměníkem /6/, kterým prochází také vedení znečištěných horkých spalin do reaktoru /3/.

4. Zařízení podle bodu 3, vyznačující se tím, že přídavný koncentrátor /2/ je spojen s vedením spalin, oddebíraných bezprostředně za ekonomizérem elektrárny.

5. Zařízení podle bodu 3, vyznačující se tím, že přídavný koncentrátor /3/ je spojen s přívody vzduchu z předeuhříváče vzduchu z elektrárny.

1 výkres

