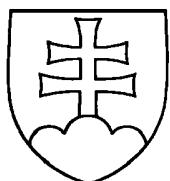


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1548-90

(22) Dátum podania: 29.03.90

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 39 10 130.4

(32) Dátum priority: 29.03.89

(33) Krajina priority: DE

(40) Dátum zverejnenia: 07.05.99

(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶ :

C 01F 11/46

B 01D 53/34

C 02F 1/58

(71) Prihlasovateľ: VEBA Kraftwerke Ruhr AG, Gelsenkirchen-Buer, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Gutberlet Heinz, Dipl. Chem. Dr., Raesfeld, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob spracovania koncentrovaného roztoku siričitanu, síranu a tiosíranu sodného**

(57) Anotácia:

Produktový lúh pochádzajúci z odsirovania dymových plynov sa pridáva k chladiacej vode s pH nižším ako 1 a obsahujúcej kyselinu chlorovodíkovú v predpieracej práčke zariadenia na odsirovanie dymových plynov z elektrárne na uhli pracujúceho s vápencom, CaCO₃ alebo páleným vápnom, CaO, pričom produktový lúh sa odmeriava tak, že zostáva prebytok kyseliny, oxid siričitý, SO₂, vzniknutý reakciou siričitanu sodného a tiosíranu sodného s kyselinou chlorovodíkovou sa v absorbéri premieňa pôsobením vápenca alebo páleného vápna na sadru, prebytok kyseliny chlorovodíkovej a síran sodný v chladiacej vode sa premieňa v čriacom zariadení pôsobením haseného vápna, Ca(OH)₂, na chlorid sodný a sadru, CaSO₄.2H₂O, kal obsahujúci sadru z číriaceho zariadenia sa spaľuje v kúrenisku elektrárne a síra zo spáleného kalu sa premieňa v prídavnom zariadení na odsirovanie plynov na sadru.

Spôsob spracovania koncentrovaného roztoku siričitanu, síranu a tiosíranu sodného

Oblast techniky

Vynález sa týka spôsobu spracovania koncentrovaného roztoku siričitanu, síranu a tiosíranu sodného, teda produktového lúhu, pochádzajúceho z odsirovania dymových plynov.

Doterajší stav techniky

Na základe nariadenia o veľkých kúreniskách platného v Nemeckej spolkovej republike sa musia dymové plyny z kúrenísk elektrárni odsirovať. Pritom sa používa v 87 % spôsob prania vápnom a v 13 % špeciálne spôsoby. K špeciálnym spôsobom patrí okrem iných Wellmann-Lordov spôsob, pri ktorom sa dymové plyny perú roztokom siričitanu sodného. Vzniknutý lúh sa zahrieva a pritom sa z nej vypudí oxid siričitý, ale vedľajšou reakciou sa tiež oxiduje siričitan sodný. Spracovanie lúhu obsahujúceho siričitan sodný a síran sodný vznikajúceho v neočakávane veľkom množstve pri odsirovani dymových plynov Wellmann-Lordovým spôsobom alebo iným spôsobom prania dymových plynov pri použití sodných solí je spojené s veľkými problémami. Jeho vypúšťanie je rovnako tak málo tolerovateľné, ako jeho ukladanie na skládku. Z ekonomických dôvodov tiež neboli dosiaľ v dohľade žiadny schodný spôsob spracovania produktového lúhu.

Úlohou tohto vynálezu je vyvinúť technicky schodný spôsob spracovania produktového lúhu, ktorý by bol tiež prijateľný z ekonomickeho hľadiska.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je spôsob spracovania koncentrovaného roztoku siričitanu, síranu a tiosíranu sodného, teda produktového lúhu, pochádzajúceho z odsírovania dymových plynov, ktorého podstata spočíva v tom, že sa produktový lúh pridáva k chladiacej vode s pH nižším ako 1 obsahujúcej kyselinu chlorovodíkovú v predpieracej práčke zariadenia na odsírovanie dymových plynov z elektrárne na uhli pracujúceho s vápencom, CaCO_3 , alebo páleným vápnom, CaO , pričom produktový lúh sa odmeriava tak, že zostáva prebytok kyseliny, oxid siričitý, SO_2 , vzniknutý reakciou siričitanu sodného a tiosíranu sodného s kyselinou chlorovodíkovou sa v absorbere premieňa pôsobením vápenca alebo páleného vápna na sadru, prebytok kyseliny chlorovodíkovej a síran sodný v chladiacej vode sa premieňa v číriacom zariadení pôsobením haseného vápna, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, na chlorid sodný a sadru, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ktorý obsahuje sadru z číriaceho zariadenia sa spaľuje v kúrenisku elektrárne a síra zo spáleného kalu sa premieňa v prídatnom zariadení pre odsírovanie plynov na sadru.

Spôsob podľa vynálezu rieši danú úlohu, pretože ponúka možnosť priviesť produktový lúh do systému, ktorý je k dispozícii a tu spracovať. Preto odpadajú špeciálne zariadenia na úpravy produktového lúhu a nie sú tiež potrebné žiadne prísady, takže je možné spôsob vykonávať neobyčajne hospodárne. Ďalšou výhodou je zníženie množstva haseného vápna potrebného inak na neutralizáciu kyseliny chlorovodíkovej v číriacom zariadení. Voda odvádzaná zo zariadenia na odsírovanie dymových plynov sa nezaťahuje ďalším síranom, pretože síran obsiahnutý prídatne v surovej odpadnej vode sa vyzráža ako sadra. Tiež hodnota chemickej spotreby kyslíka (CHSK), ovplyvnená obsahom organických zložiek vo vode, je iba nepatrňá a mení sa v prípustnom rozmedzí. Siričitan a tiosíran nie sú v odpadnej vode dokázateľné.

Uvedením produkového lúhu do chladiča sice stúpne koncentrácia síranu a koncentrácia sodíka, avšak nemohol byť zistený vplyv týchto parametrov na absorbér. Naopak sodné soli pozitívne ovplyvňujú znečistenie odlučovača kvapiek v chladiči vďaka zvýšeniu rozpustnosti sadry pôsobením chloridu sodného.

Prehľad obr. na výkrese

Obrázok ukazuje schematicky tok látok vnútri zariadenia na odsírovanie dymových plynov, v ktorom sa produktový lúh spracováva.

Vynález je bližšie objasnený v nasledujúcim príklade. Tento príklad má výlučne ilustratívny charakter a rozsah vynálezu v žiadnom ohľade neobmedzuje.

Príklad rozpracovania vynálezu

1 m³/h produktového lúhu skladajúceho sa z vodného roztoku síranu sodného (Na_2SO_4), siričitanu sodného (Na_2SO_3), tiosíranu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) a do komplexu viazanej kyseliny etyléndiamintetraoctovej (EDTA) sa privádza so 160 kg/h chlorovodíka z dymového plynu elektrárne a 36 t/h vody do predpieracej práčky (chladiča) zariadenia na odsírovanie dymových plynov. Prídavkom produktového lúhu ku kyslej vode v chladiči (pH menšie ako 1) prebiehajú so siričitanom sodným a tiosíranom sodným nasledujúce reakcie:



Kyselina chlorovodíková prítomná v chladiči sa tak siričitanom a tiosíranom čiastočne neutralizuje a uvoľní sa ekvivalent kyseliny ako oxid siričitý (SO_2). Pridávanie pro-

duktového lúhu sa odmeriava tak, aby zostal prebytok kyseliny. Týmto spôsobom sa zaistí, aby siričitan a tiosíran v chladiči kvantitatívne zreagoval. Vzniknutý oxid siričitý, v množstve 60 kg/h, sa vyperie v pripojenom absorbéri a spracuje pomocou 29 t/h vody a 100 kg/h vápenca (CaCO_3) na sadru.

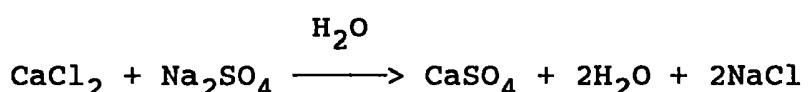
Ťažké kovy sú obsiahnuté v produktovom lúhu len v nepodstatnej koncentrácii, takže sa bilancia ťažkých kovov podstatne nezmení.

Síran sodný privádzaný do predpieracej práčky spolu s produktovým lúhom opúšťa systém nezmenený s kalom odpadnej vody odvádzanej do číriaceho zariadenia.

Neutralizáciou haseným vápnom $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ sa vytvorí z prebytočnej kyseliny chlorovodíkovej chlorid vápenatý podľa rovnice



Podvojným rozkladom sa vyzráža z chloridu vápenatého síranom sodným sadra



Reakcia je úplná, keď sa dodržiava prebytok chloridu vápenatého v množstve 200 kg/h oproti síranu sodnému (90 kg/h).

Miesto inak obyčajne odvádzaného chloridu vápenatého sa teraz odvádzza do kanalizácie ekvivalentné množstvo chloridu sodného.

Množstvo odpadnej vody odpadajúce zo zariadenia na odsírovanie dymových plynov sa nemení, pretože sa produktovým lúhom kryje časť potreby prídavnej vody v chladiči. Naproti tomu dôjde k úsporám pri spotrebe vápna v čistiacom zariadení.

P A T E N T O V Ý N Á R O K

Spôsob spracovania koncentrovaného roztoku siričitanu, síranu a tiosíranu sodného, teda produktového lúhu, pochádzajúceho z odsirovania dymových plynov, vyznáčujúci sa tým, že sa produktový lúh pridáva k chladiacej vode s pH nižším ako 1 obsahujúcej kyselinu chlorovodíkovú v predpieracej práčke zariadenia na odsirovanie dymových plynov z elektrárne na uhli pracujúceho s vápencom, CaCO_3 , alebo páleným vápnom, CaO, pričom produktový lúh sa odmeriava tak, že zostáva prebytok kyseliny, oxid siričitý, SO_2 , vzniknutý reakciou siričitanu sodného a tiosíranu sodného s kyselinou chlorovodíkovou sa v absoréri premieňa pôsobením vápenca alebo páleného vápna na sadru, prebytok kyseliny chlorovodíkovej a síran sodný v chladiacej vode sa premieňa v číriacom zariadení pôsobením haseného vápna, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, na chlorid sodný a sadru, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kal obsahujúci sadru z číriaceho zariadenia sa spaluje v kúrenisku elektrárne a síra zo spáleného kalu sa premieňa v prídavnom zariadení pre odsirovanie plynov na sadru.

