

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198149  
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 26 07 74  
(21) (PV 5359-74)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 07 73  
(7327426), od 14 05 74 (7416616) a  
od 26 06 74 (7422251) Francie

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 02 83

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 D 53/34

(72)  
Autor vynálezu

SALAUN ANDRÉ ing., SAINT-DUEN a  
TREMPE RENÉ ing., GAMBAIL (Francie)

(73)  
Majitel patentu

COMPAGNIE INDUSTRIELLE DES TELECOMMUNICATIONS  
CIT-ALCATEL, PARIŽ (Francie)

## (54) Způsob čištění spalin a plynů

1

Vynález se týká způsobu čištění spalin a plynů pocházejících ze spalování paliv, jakož i způsobu výroby kyseliny sirové ze sloučenin obsahujících síru, izolovaných z uvedených spalin a plynů.

Problémy vyvstávající při čištění spalin a plynů za účelem odstranění sloučenin síry jsou známy. K nesházím dochází zejména v zařízeních, ve kterých se spaluje jako palivo topný olej nebo směs topného plynu a topného oleje s vysokým obsahem sloučenin síry.

Z chemických způsobů čištění výše uvedených spalin a plynů je znám především způsob spočívající v tom, že se kyslíčnick sířičitý, který vzniká jako produkt spalování sloučenin síry, podrobí oxidačnímu působení roztoku síranu železitého.

Při tomto způsobu se kyslíčnick sířičitý převádí na kyselinu sírovou a síran železitý se redukuje na síran železnatý. V následujícím stupni tohoto způsobu se síran železnatý opětovně oxiduje na síran železitý, čehož se dosáhne probubláváním roztoku síranu železnatého vzduchem, a neutralizuje solemi železa, zejména kyslíčnick. Přebytkové soli železa se z roztoku izolují odpařením a krystalizací ve formě síranu železitého. Po vysušení se tento síran kalcinuje k získání kyslíčnicků železa, které se potom

2

zavádějí zpět do příslušného stupně uvedeného způsobu; kyslíčnicku sířičitého je možno použít k výrobě kyseliny sirové nebo k výrobě čisté síry.

Uvedený způsob má však některé nedostatky.

Jedním z těchto nedostatků je skutečnost, že rychlost oxidace kyslíčnicku sířičitého je za daných reakčních podmínek nízká; to platí zejména pro nízké hodnoty pH. Vzhledem k tomu musí mít promývací kolony, v nichž dochází ke styku mezi plynem a roztokem, velké rozměry.

Kromě toho jsou stupně uvedeného způsobu, ve kterých dochází k extrakci síranu železitého z roztoku, k jeho kalcinaci na kyslíčnick železa a kyslíčnick sířičitý a k převedení kyslíčnicku sířičitého na kyselinu sírovou, velmi komplikované z technického hlediska a v důsledku toho i značně nákladné.

Navíc obsahuje kyselina sírová, vznikající oxidací kyslíčnicku sířičitého síranem železitým, značné množství kyseliny dithionické, k jejímuž oddělení je zapotřebí dalšího samostatného stupně.

Účelem vynálezu je eliminovat uvedené nedostatky navržením způsobu, při kterém bude možné čistit výše uvedené spaliny a plyny s obsahem sloučenin síry při dosaže-

ní maximálního výtěžku síry za použití jednoduchého a hospodárného zařízení.

Získané deriváty síry, izolované tímto navrženým způsobem, by měly být převoditelné na kyselinu sírovou za minimální spotřeby energie.

Nyní bylo zjištěno, že v případě, kdy se uvede ve styk plyn nebo spalina a kyslík s roztokem, který obsahuje sůl kovu, například kobaltu, manganu nebo niklu, nebo směs solí alespoň dvou těchto kovů, dojde ke vzniku alespoň jedné vysoce oxidované sloučeniny, která, popřípadě které jsou schopny velmi rychle a účinně oxidovat kysličník siřičitý.

Existenci těchto vysoce oxidovaných látek je možné prokázat reakcí s jodidem draselným nebo reakcí s orthofenantrolinem železnatým.

Tyto vysoce oxidované sloučeniny jsou důležitými meziprodukty v průběhu reakce a jde v podstatě o koordinační komplexy typu například  $[M^{3+}(SO_3)_3]^{3-}$ , kde M znamená atom kobaltu, manganu nebo niklu. Přítomnost tohoto komplexu byla prokázána pro kobalt včetně ověření vzorce. Je zajímavé, že tato reakce obvykle neprobíhá spontánně v případě, že kov M je přítomen výlučně ve dvojmocné formě. Kyselinu sírovou získanou tímto oxidačním postupem je možno koncentrovat, přičemž k postupu je možno užít tepla, které je dodáváno čistěnými spalinami a plyny. Takto získaná kyselina sírová odpovídá svou kvalitou běžně obchodně dodávané kyselině.

Podstata způsobu čištění spalin a plynů pocházejících ze spalování paliv, jako například nafty, odstraněním kysličníku siřičitého, vzniklého oxidací sirných sloučenin, promýváním spalin a plynů alespoň jedním promývacím roztokem s obsahem soli manganu, schopným oxidovat kysličník siřičitý za vzniku kyseliny sírové, a to za přítomnosti kyslíku, který se popřípadě ke spalinám a plynům určeným k čištění přidává, podle vynálezu spočívá v tom, že se vodný promývací roztok obsahující oxidační manganovou sloučeninu s oxidační schopností odpovídající 4 miliekvivalentům kyslíku na 1 litr roztoku, síran manganatý v koncentraci 10 až 20 g/l a alespoň 100 g/l kyseliny sírové, uvede ve styk s plyny a spalinami, ke kterým byl popřípadě přimíšen vzduch, přičemž se část promývacího roztoku s obsahem vzniklé kyseliny sírové zahustí a zfiltruje k oddělení a vykrystalizování síranu manganatého.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou v průběhu 30 až 60 minut od okamžiku uvedení ve styk plynů a spalin s promývacím roztokem odebírá část vodného promývacího roztoku, která odpovídá čtvrtině až polovině celkového objemu použitého promývacího roztoku, ze styku s plyny nebo spalinami a tato část se nechá separátně stát alespoň po dobu jedné hodiny, načež se o-

pět uvede do styku s čistěnými spalinami nebo plyny.

Před promýváním a před případným přimíšením vzduchu ke spalinám a plynům se odstraní s výhodou saze a popílek, obsažené ve spalinách a plynech, předběžným promytím spalin nebo plynů částí vodného promývacího roztoku odpovídající množství oxidovaného kysličníku siřičitého, přičemž se tato část nahradí odpovídajícím množstvím čerstvého roztoku tak, že koncentrace kyseliny sírové v promývacím roztoku zůstává konstantní.

Část vodného promývacího roztoku, která se použije k odstranění sazí a popílku ve spalinách a plynech, se s výhodou zahustí a zfiltruje k oddělení sazí a popílku, načež se kapalný podíl dále zahustí za tlaku 10,6 kPa k vysrážení síranu manganatého, který se potom oddělí od koncentrované kyseliny sírové.

Sloučeniny manganu, jejichž mocnost manganu je vyšší než 2 a které jsou obsaženy v uvedené části vodného roztoku určitého k promývání, se s výhodou redukuje kysličníkem siřičitým v průběhu předběžného promývání.

Výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že tento způsob dovoluje za všech podmínek zajistit účinné vyčištění spalných plynů a vyrobit přitom důležité sloučeniny síry, zejména kyselinu sírovou, jejíž kvalita odpovídá kvalitě běžně dodávané kyseliny sírové. Tato kyselina obsahuje pouze stopy síranu manganatého. Je třeba zdůraznit, že při provádění způsobu podle vynálezu se využívá tepla, které je přiváděno spalnými plyny; nezbytné teplo je samozřejmě možné přivádět i z vnějšího zdroje. Z výše uvedeného je zřejmé, že způsobem podle vynálezu je možné zbavit účinným způsobem spalné plyny sloučenin síry a současně vyrobit koncentrovanou kyselinu sírovou, která je použitelná při výrobě celé řady důležitých chemických produktů.

V některých případech dochází k tomu, že čištění se samočinně zastavuje v okamžiku, kdy přiváděné množství kysličníku siřičitého překročí kritickou hodnotu, danou operačními podmínkami.

V důsledku toho je nutné při provádění způsobu podle vynálezu brát zřetel na následující parametry:

je nutné znát průřez kolony, ve které se provádí promývání spalin a plynů vodným promývacím roztokem;

je nutné určit výšku náplně kolony, která je nezbytná pro zajištění styku mezi spalinami a plyny a promývacím roztokem;

je nutné stanovit přiváděné množství promývacího vodného roztoku a koncentraci kyslíku ve spalinách a plynech.

Na základě zjištěných skutečností se pak způsob podle vynálezu provádí následujícím způsobem:

A. Nejprve se zvolí typ výplně tak, aby bylo dosaženo předem stanoveného specifického povrchu výplně.

B. Pak se stanoví pro různé výšky výplně a pro jednotku výšky této výplně přiváděné množství spalín a plynů a přiváděné množství promývacího roztoku, odpovídající předem stanovené ztrátě tlaku.

C. Stanoví se také objem zadržení použité výplně na jednotku výšky jako funkce přívodu roztoku.

D. Vypočítává se přiváděné množství kyslíčnicku siřičitého ve spalínách a plynech na jednotku výšky kolony jako funkce různých koncentrací kyslíku ve spalínách a plynech pro každou hodnotu objemu zadržení, stanoveného podle bodu C.

E. Vypočítá se přiváděné množství plynů a spalín odpovídající přiváděnému množství kyslíčnicku siřičitého podle bodu D. a volí se hodnoty, pro které tlaková ztráta odpovídá hodnotě, která byla stanovena podle bodu B.

F. Z hodnot získaných podle bodu E. se zvolí ty hodnoty, pro které je přiváděné množství kyslíčnicku siřičitého maximální na jednotku výšky kolony, a stanoví se, rovněž podle bodu E. koncentrace kyslíku, přiváděné množství promývacího vodného roztoku a výška náplně.

G. Stanoví se průřez kolony ze vztahu mezi maximálními přiváděnými množstvími kyslíčnicku siřičitého ve spalínách a plynech podle bodu F., výška výplně podle bodu F., velikost přiváděného množství promývacího vodného roztoku podle bodu F. na jednotku výšky kolony a koncentrace kyslíku v plynech podle bodu F.

Podle charakteristického provedení způsobu podle vynálezu se styk mezi spalínami a plyny na jedné straně a promývacím roztokem na druhé straně dosahuje použitím Raschigových kroužků, použitých jako výplně promývací kolony.

Podle dalšího provedení způsobu podle vynálezu se styk mezi spalínami a plyny na jedné straně a promývacím roztokem na druhé straně uskutečňuje tak, že se spaliny a plyny dispergují v promývacím roztoku.

S výhodou činí předem stanovená hodnota ztráty tlaku 600 Pa.

Rychlost přívodu kyslíčnicku siřičitého podle bodu D. má být udržována ve výhodném poměru vzhledem ke koncentraci kys-

líku na jedné straně a vzhledem k objemu zadržení na straně druhé.

Koncentrace vyrobené kyseliny sírové je také závislá na množství tepla, které je přiváděno spalínami a plyny.

Mimoto může být množství získané kyseliny sírové závislé na množství tepla, které je přiváděno zevními zdroji, přičemž se tepla přiváděného spalínami a plyny využívá ke zvýšení rychlosti celého postupu.

Vynález se rovněž týká zařízení k provádění způsobu podle vynálezu. Jde o zařízení k čištění spalín a plynů, v němž současně dochází k výrobě kyseliny sírové.

Zařízení podle vynálezu bude popsáno v souvislosti s přiloženými výkresy, v nichž je znázorněno na obr. 1 jedno provedení zařízení podle vynálezu, na obr. 2 druhé provedení zařízení podle vynálezu a na obr. 3 třetí provedení zařízení podle vynálezu.

Na výkresech je tedy znázorněno zařízení pro čištění spalín a plynů s obsahem kyslíčnicku siřičitého při použití solí manganu.

K lepšímu porozumění jsou potrubí sloužící k přívodu pevných látek zakreslena jako plné čáry potrubí pro plyn jsou zakreslena jako přerušované čáry a potrubí pro přívod vodních par jsou zakreslena jako čerchované čáry, přičemž potrubí pro kapalinu jsou zakreslena dvojími čarami.

Na obr. 1 je znázorněno první provedení zařízení podle vynálezu. Na tomto provedení je zakreslen kotl 1, v němž se užívá paliva č. 2. Výsledné horké spalné plyny s obsahem kyslíčnicku siřičitého jsou vedeny nejdříve do výměníku 2 tepla, jehož funkce bude dále popsána, podél šipky F<sub>1</sub>, potom se vedou do komory 3 podle šipky F<sub>2</sub>, kde se mísí se vzduchem, přiváděným například přes ventilátor 4; z ventilátoru 4 se vzduch přivádí potrubím podle šipky F<sub>3</sub>. Vzniklá směs se pak vede potrubím F<sub>4</sub> do promývací kolony 5, do níž se současně na její vrchol přivádí promývací roztok a cirkulace tohoto roztoku je zajišťována čerpadlem 6 podél šipky E<sub>5</sub>. Kolona 5 je vyplněna například neznázorněnými Raschigovými kroužky, které zajišťují styk mezi čistěným plynem a promývacím roztokem, načež se čistěný plyn odvádí do okolního prostředí směrem podél šipky F<sub>6</sub>. Promývací roztok obsahuje síran manganatý a kyselinu sírovou, která vzniká oxidací kyslíčnicku siřičitého, jak bude dále uvedeno.

Část promývacího roztoku, která odpovídá množství kyseliny sírové, které je výsledkem oxidace kyslíčnicku siřičitého, se vede ze spodku kolony 5 k prvnímu filtru 7 podél šipky F<sub>7</sub>; uvedený filtr má za úkol odstraňovat saze a popílek, které se pak vyprazdňují podél šipky F<sub>8</sub>. Šipka F<sub>9</sub> označuje směr, kterým je roztok odváděn do první vyrovnávací nádrže 8, jejímž účelem je zajistit pravidelnost toku uvedeného roztoku, a pak se vede podél šipky F<sub>10</sub> do prv-

ního odpařovače 9. V odpařovači 9 se poprvé zahušťuje promývací roztok a tento roztok se pak vede podél šipky F<sub>11</sub> do druhé vyrovnávací nádrže 10 a z této nádrže podél šipky F<sub>12</sub> do druhého odpařovače 11, kde dochází ke druhému zahuštění. Koncentrovaný roztok se pak vede podél šipky F<sub>13</sub> do třetí vyrovnávací nádrže 12 a pak podél šipky F<sub>14</sub> na druhý filtr 13, v němž dochází k oddělení části síranu manganatého, který se pak vede podél šipky F<sub>15</sub> do nádrže 14, kdežto kyselina sírová se vede do nádrže 15 podél šipky F<sub>16</sub>. Mimoto dvojité čáry F<sub>17</sub> označují cirkulaci vyhřívací kapaliny, která přivádí potřebné teplo, které se získává ve výměníku 2 z plynů a spalín, a vedou se do prvního a druhého odpařovače 9 a 11, kde dochází ke koncentraci získané kyseliny sírové. Vodní pára, která vzniká v důsledku této koncentrace, se vede podél šipek F<sub>18</sub> a F<sub>19</sub> do kondenzačního zařízení 16 a pak v kapalně formě podél šipky F<sub>20</sub> na druhý filtr 13, kde se dostává do styku s vysráženým síranem manganatým, který tímto způsobem přechází zpět do roztoku, a pak se vede do nádrže 14. Tento roztok se pak přivádí zpět podél šipky F<sub>21</sub> do spodku promývací kolony 5. Je zřejmé, že kondenzační zařízení 16 a první a druhý odpařovač 9 a 11 se udržují pod sníženým tlakem evakuačním čerpadlem 17.

Kromě toho podél šipky F<sub>22</sub> se část spalných plynů z výměníku 2 uvádí ve styk s roztokem na prvním filtru 7 a pak přivádí podél šipky F<sub>23</sub> do spodku kolony 5 současně se směsí ze zásobníku 3. Podle neznámého provedení zařízení podle vynálezu je možno vést plyn z filtru 7 přímo do zásobníku 3.

Kromě toho je možno vést z evakuační pumpy 17 podél šipky F<sub>24</sub> vzduch do spodku kolony 5. Způsob podle vynálezu tedy může probíhat následovně:

Do spodku kolony 5 se uvádí roztok síranu manganatého, který obsahuje s výhodou malé množství kyslíčnicku manganického, což napomáhá průběhu reakce. Tento roztok se v koloně 5 uvádí ve styk s plynem, smíšeným se vzduchem, který se přivádí podél šipky F<sub>4</sub> ze zásobníku 3. Kyslíčnick sířičitý, obsažený v plynech nebo spalínách, se v uvedeném roztoku rozpouští a současně se vytváří komplex vzorce  $[\text{Mn}^{3+}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$  nebo komplex podobného typu a za přítomnosti tohoto komplexu a kyslíku ze vzduchu vzniká alespoň jedno oxidační činidlo, které rychle oxiduje kyslíčnick sířičitý, který je v roztoku přítomný ve volné formě a mění se na kyselinu sírovou. Tím se obohacuje promývací roztok o kyselinu sírovou. Jakmile množství kyseliny sírové dosáhne předem stanovené hodnoty, odnímá se ze spodku kolony 5 takové množství roztoku, které odpovídá množství absorbovaného kyslíčnicku sířičitého. Tím se dosáhne toho, že obsah kyseliny sírové v promývacím roztoku zůstává stálý.

Roztok získaný ze spodku kolony 5 se filtruje na filtru 7 a pak se vede podél šipky F<sub>10</sub> do prvního a druhého odpařovače 9 a 11, čímž se získá v zásobníku 15 koncentrovaná kyselina sírová. Síran manganatý se hromadí v zásobníku 14 po filtraci filtrem 13, přičemž se podél šipky F<sub>20</sub> přivádí voda vznikající při zahušťování roztoku po kondenzaci v kondenzačním zařízení 16. Roztok se pak přivádí zpět do kolony 5 podél šipky F<sub>21</sub>. Je nutno zdůraznit, že koncentrace kyseliny sírové v promývacím roztoku a také koncentrace v roztoku, který přichází z prvního a druhého odpařovače 9 a 11, je taková, že teplo spalných plynů je dostatečné k tomu, aby bylo možno získat v zásobníku 15 kyselinu sírovou, jejíž kvalita odpovídá kvalitě běžně dodávané kyseliny sírové, aniž je nutno dodávat další teplo.

Mimoto bylo uvedeno, že alespoň část plynu, který byl uveden podél šipky F<sub>22</sub> do styku s filtrem 7 a s extrakčním roztokem, se přivádí podél šipky F<sub>23</sub> do spodku kolony 5. Tímto způsobem je možno dosáhnout redukce některých sloučenin manganu, v nichž mocnost manganu je rovno 3 nebo 7. Tyto sloučeniny by znečistily výslednou kyselinu.

První provedení způsobu podle vynálezu je s výhodou možno provádět například takto:

V kotli 1 se spaluje těžké palivo č. 2, které obsahuje 3,5 % síry.

Plyny a spaliny, které vycházejí z kotle 1 a jsou vedeny do výměníku 2 při teplotě 160 °C, obsahující 30% přebytek vzduchu a mají následující složení:

|                            |       |                   |
|----------------------------|-------|-------------------|
| CO <sub>2</sub>            | 477   | m <sup>3</sup> /h |
| H <sub>2</sub> O           | 369   | m <sup>3</sup> /h |
| N <sub>2</sub>             | 3 347 | m <sup>3</sup> /h |
| O <sub>2</sub>             | 214   | m <sup>3</sup> /h |
| SO <sub>2</sub>            | 7,5   | m <sup>3</sup> /h |
| celkový přívod<br>plynů je | 4 414 | m <sup>3</sup> /h |

Plyny vycházející z výměníku 2 mají průměrnou teplotu 80 °C.

V zásobníku 3 se plyny a spalné produkty mísí se vzduchem v množství 6000 m<sup>3</sup>/h.

Při výstupu ze zásobníku 3 má plyn následující složení:

|                            |        |                   |
|----------------------------|--------|-------------------|
| CO <sub>2</sub>            | 477    | m <sup>3</sup> /h |
| H <sub>2</sub> O           | 369    | m <sup>3</sup> /h |
| N <sub>2</sub>             | 8 087  | m <sup>3</sup> /h |
| O <sub>2</sub>             | 1 474  | m <sup>3</sup> /h |
| SO <sub>2</sub>            | 7,5    | m <sup>3</sup> /h |
| celkový přívod<br>plynů je | 10 415 | m <sup>3</sup> /h |

Čistěný plyn vycházející podél šipky F<sub>6</sub> z kolony 5 má složení, které je přibližně totožné se složením svrchu uvedeným, za předpokladu, že maximální hodnoty kyslíčnicku sířičitého jsou 1 ppm, to znamená 0,01 m<sup>3</sup> za hodinu.

Podíl plynu, který prochází podél šipky **F22** do filtru **7** představuje přibližně 10 % celkového množství plynů, které vstupuje do zásobníku **3**.

Při kontinuálním provádění způsobu podle vynálezu se přivádí promývací roztok podél šipky **F5** s následujícím složením a v následujícím množství:

|                                   |                          |
|-----------------------------------|--------------------------|
| mangan nebo ekvivalentní množství | MnSO <sub>4</sub> 20 g/l |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 150 ± 10 g/l             |
| celkové množství roztoku          | 200 m <sup>3</sup> /h    |

Roztok z kolony **5** odváděný šipkou **F7** má srovnatelné složení s roztokem svrchu uvedeným; odvádí se však pouze v množství 200 l/h.

Kyselina sírová se získává v zásobníku **15** rychlostí 20,8 l/h při hustotě 1,73, a v koncentraci 80 % hmotnostních; tato kyselina obsahuje přibližně 6 g síranu manganatého v 1 litru.

Roztok, který se hromadí v zásobníku **14**, se přivádí podél šipky **F21** v množství 200 litrů za hodinu, to znamená, že se za hodinu přivádí 3,875 kg síranu manganatého zpět do kolony **5**.

Různé části zařízení podle vynálezu mají být provedeny z materiálu, který odolává látkám, jež jsou zařízením vedeny; výhodným materiálem je polyvinylchlorid. Dále jsou uvedeny rozměry a další podrobnosti o jednotlivých částech zařízení:

#### Kolona 5:

výška 3 m, průměr 2,9 m; kolona je vyplněna do výšky 1 m Raschigovými kroužky.

#### Čerpadlo 6:

příkon 200 m<sup>3</sup>/h při výtlačné výšce 4 m.

#### Filtr 7:

filtr pro kontinuální provádění postupu s automatickým promýváním filtrovaného materiálu.

#### Odpařovač 9:

koncentrovaná kyselina sírová o koncentraci 60 % hmotnostních se hromadí při tlaku 4 kPa.

#### Odpařovač 11:

koncentrovaná kyselina sírová o koncentraci 80 % hmotnostních se hromadí při tlaku 4 kPa.

#### Filtr 13:

bubnového typu nebo složení z horizontálních sekcí.

#### Evakuační pumpa 17:

příkon 400 m<sup>3</sup>/h, 4 kPa.

#### Výměník 2:

dvoustupňového typu při teplotách 120 a 80 °C; jako kapaliny je užito oleje.

#### Ventilátor 4:

příkon 6000 m<sup>3</sup>/h při tlaku 500 Pa.

Podle druhého provedení, které je znázorněno na obr. 2, se stejně jako v prvním provedení v kotli **1** spaluje těžké palivo č. 2. Horké spalné plyny s obsahem kysličníku siřičitého se vedou do výměníku tepla **2**, jehož úloha již byla vysvětlena, a to podél šipky **F1** a pak do zásobníku **3** podél šipky **F2**. V zásobníku **3** se spalné plyny mísí se vzduchem, který se přivádí například z ventilátoru **4**. Vzduch se přivádí šipkou **F4** a směs vznikající v zásobníku **3** se pak podél šipky **F4** vede do kolony **5**, na její vrchol se přivádí promývací roztok, jehož oběh je zajišťován čerpadlem **6** podél šipky **F5**. Kolona **5** je plněna například neznázorněnými Raschigovými kroužky, které zajišťují optimální styk mezi čistěným plynem a promývacím roztokem, načež se čistěný plyn vypouští do okolní atmosféry podél šipky **F6**. Promývací roztok obsahuje zejména síran manganatý, kyselinu sírovou, která je výsledkem oxidace kysličníku siřičitého ve spalných plynech, jak bude dále uvedeno.

Mimoto část promývacího roztoku, která odpovídá množství vytvořené kyseliny sírové, se odvádí kontinuálně ze spodku kolony **5** na první filtr **7** podél šipky **F7**, přičemž tento filtr má za úkol odstranit saze a popílek, které se pak odvádějí podél šipky **F8**. Šipka **F9** označuje směr, kterým je roztok převáděn do první vyrovnávací nádrže **8**, která má za úkol udržování rovnoměrného průtoku, a pak se vede podél šipky **F10** do prvního odpařovače **9**. V tomto odpařovači se roztok poprvé zahustí a pak se vede podél šipky **F11** do druhé vyrovnávací nádrže **10** a z ní podél šipky **F12** do druhého odpařovače **11**, kde dochází ke druhému zahuštění. Koncentrovaný roztok se pak vede podél šipky **F13** do vyrovnávací nádrže **12** a z ní podél šipky **F14** na druhý filtr **13**, jehož úkolem je oddělit část síranu manganatého, který se pak vede do zásobníku **14** podél šipky **F15**, kdežto koncentrovaná kyselina sírová se vede podél šipky **F16** do zásobníku **15**.

Mimoto dvojité čáry **F17** označují cirkulaci vyhřívací kapaliny, která přivádí potřebné teplo, které se získává ve výměníku **2** z plynů a spalin, a vede se do prvního odpařovače **9** a druhého odpařovače **11**, kde dochází ke koncentraci získané kyseliny sírové. Vodní pára, která vzniká v důsledku této koncentrace, se vede podél šipek **F18** a **F19** do kondenzačního zařízení **16** a pak v kapalně formě podél šipky **F20** na druhý filtr **13**, kde se dostává do styku s vysráženým síranem manganatým, který tímto způsobem přechází zpět do roztoku, a pak se

vede do nádrže 14. Tento roztok se pak přivádí zpět podél šipky F<sub>21</sub> do spodku promývací kolony 5. Je zřejmé, že kondenzační zařízení 16 a první a druhý odpařovač 9 a 11 se udržují pod sníženým tlakem evakuačním čerpadlem 17.

Kromě toho podél šipek F<sub>22</sub> se část spalných plynů z výměníku 2 uvádí ve styk s roztokem na filtru 7 a pak se přivádí podél šipky F<sub>23</sub> do spodku kolony 5 současně se směsí ze zásobníku 3. Podle neznázorněného provedení zařízení podle vynálezu je možné vést plyn z prvního filtru 7 přímo do zásobníku 3.

Kromě toho je možné vést vzduch z evakuačního čerpadla 17 podél šipky F<sub>24</sub> do spodku kolony 5.

Mimoto při druhém provedení zařízení podle vynálezu je do zařízení zařazena komora 18, do níž se přivádí například 1/4 promývacího roztoku z kolony 5. Tato frakce zůstane v komoře 18 po určitou dobu, v důsledku toho dojde k obnově její účinnosti. Do nádoby se roztok přivádí čerpadlem 19 podél šipky F<sub>25</sub>, zatímco druhé čerpadlo 20 zajišťuje převádění roztoku po určité době zráni zpět do kolony 5 podél šipky F<sub>26</sub>. Způsob podle druhého provedení tedy probíhá takto:

Do spodku kolony 5 se přivádí promývací roztok. Tento roztok se získává následujícím způsobem:

Hodinu se míchá směs následujícího složení:

|                                                                           |         |
|---------------------------------------------------------------------------|---------|
| hydratovaný kysličník mangančitý<br>(MnO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O) | 10 g    |
| hydratovaný síran manganatý<br>(MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O)     | 100 g   |
| kyselina sírová<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )                      | 500 g   |
| voda do                                                                   | 1 litru |

Směs se zfiltruje k oddělení kysličníku mangančitého. Po provedení tohoto postupu je množství oxidačního činidla ve filtrátu při měření optické hustoty 51 miliekvivalentů kyslíku v 1 litru. Je také možno užít směsi následujícího složení:

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| MnO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O  | 0,5 g   |
| MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O | 100 g   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | 500 g   |
| H <sub>2</sub> O do                  | 1 litru |

Směs se míchá 30 minut a pak se zfiltruje.

Obsah oxidačního činidla je 9,2 miliekvivalentů kyslíku v 1 litru. Se stejným výsledkem je možno užít směsi následujícího složení:

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| MnO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O  | 0,6 g   |
| MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O | 80 g    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | 200 g   |
| H <sub>2</sub> O do                  | 1 litru |

Směs se hodinu míchá a pak se zfiltruje. Obsah oxidačního činidla je 4,7 miliekvivalentu kyslíku v 1 litru.

Je tedy zřejmé, že v některých případech není nutné oddělovat kysličník mangančitý; v těchto případech se filtrace vynechá.

Znamená to, že poměr použitých látek se může pohybovat v následujícím rozmezí:

|                                      |               |
|--------------------------------------|---------------|
| MnO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O  | 0,5 až 10 g   |
| MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O | 20 až 500 g   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | 100 až 1000 g |
| H <sub>2</sub> O do                  | 1 litru       |

Při použití kterékoli z uvedených směsí je roztokem přiváděným do spodku kolony 5 filtrát, který se ředí vodou nebo roztokem kyseliny sírové tak, aby promývací roztok obsahoval následující množství uvedených sloučenin:

|                                      |                 |
|--------------------------------------|-----------------|
| MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O | 10 až 20 g/l    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | alespoň 100 g/l |

a popřípadě malé množství kysličníku mangančitého v případě, že nebyla provedena filtrace.

Uvedený roztok se uvádí v koloně 5 ve styk se směsí plynů složenou ze spalných plynů a ze vzduchu, směs se přivádí podél šipky F<sub>4</sub> ze zásobníku 3. Kysličník siřičitý se v tomto roztoku rozpouští, čímž dochází ke vzniku komplexu [Mn<sup>3+</sup>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> nebo ke vzniku podobného komplexu za přítomnosti kyslíku ze vzduchu, čímž vznikne alespoň jedno oxidační činidlo, jímž se oxidační poměrně velmi rychle kysličník siřičitý, který je v roztoku přítomen ve volné formě, na kyselinu sírovou.

Tím se obohacuje promývací roztok o kyselinu sírovou. Jakmile množství kyseliny sírové dosáhne předem stanovené hodnoty, odtímá se ze spodku kolony 5 takové množství roztoku, které odpovídá množství absorbovaného kysličníku siřičitého. Tím se dosáhne toho, že obsah kyseliny sírové v promývacím roztoku zůstává stálý.

Roztok, získaný ze spodku kolony 5 se filtruje na prvním filtru 7 a pak se vede podél šipky F<sub>10</sub> do prvního a druhého odpařovače 9 a 11, čímž se získá v zásobníku 15 koncentrovaná kyselina sírová. Síran manganatý se hromadí v zásobníku 14 pro filtraci druhým filtrem 13, přičemž se podél šipky F<sub>20</sub> přivádí voda, vznikající při zahušťování roztoku po kondenzaci v kondenzačním zařízení 16. Roztok se pak přivádí zpět do kolony 5 podél šipky F<sub>21</sub>. Je nutno zdůraznit, že koncentrace kyseliny sírové v promývacím roztoku a také koncentrace v roztoku, který přichází z prvního a druhého odpařovače 9 a 11, je taková, že teplo spalných plynů je dostatečné k tomu, aby bylo možno získat v zásobníku 15 kyselinu sírovou, jejíž kvalita odpovídá kvalitě běžně dodávané kyseliny sírové, aniž je nutno dodávat další teplo.

Mimoto bylo uvedeno, že alespoň část plynu, který byl uveden podél šipky **F22** do styku s prvním filtrem **7** a s extrakčním roztokem, se přivádí podél šipky **F23** do spodku kolony **5**. Tímto způsobem je možno dosáhnout redukce některých sloučenin manganu, v nichž mocnost manganu je rovno 3 nebo 7. Tyto sloučeniny by znečistily výslednou kyselinu.

Mimoto je možno uvést, že v některých případech rychlost oxidace kysličníku siřičitého promývacím roztokem je tak vysoká, že ze začátku je nutno velmi rychle přivádět spalné plyny na jednotku množství promývacího roztoku, v dalším průběhu však tato rychlost podstatně klesá, a to obvykle po 30 až 60 minutách. Jak již bylo uvedeno, stačí v tomto případě odebrat část roztoku a nechat ji přibližně hodinu stát, načež je možno tuto část roztoku vrátit zpět do postupu, čímž se dosáhne původní rychlosti oxidace.

Tento jev je patrně možno vysvětlit tak, že v průběhu stání promývací roztok určitým způsobem dozraje, takže opět vzniká dostatečné množství oxidačního činidla.

Toto zrání zřejmě neznamena oxidaci, protože probubláváním vzduchu roztokem není možno tento pochod urychlit a oxidační schopnost roztoku se také v podstatě nemění. Je možné, že příčinou tohoto jevu je přeměna svrchu uvedeného komplexu na jiný komplex, který je méně vhodný k oxidaci siřičitanových iontů; po určité době zrání pak opět vzniká původní komplex. V průběhu této přeměny se spektrum roztoku ve viditelném světle v podstatě nemění, kdežto optická hustota se podstatně zvyšuje, takže bylo zjištěno, že oxidační účinnost katalytického roztoku vzhledem ke kysličníku siřičitému vzrůstá s optickou hustotou roztoku při 480 až 500 nm; v tomto případě také roztok má maximální absorpci ve viditelném světle.

Při sledování těchto jevů byly získány následující výsledky:

Promývací roztok vyrobený svrchu uvedeným způsobem obsahuje po 10 hodinách 140 g kyseliny sírové a 20 miliekvivalentů kyslíku v 1 litru. Optická hustota tohoto roztoku je 0,200 při 500 nm.

Po 3 hodinách stání je optická hustota 0,375 a po 96 hodinách 0,958. Obsah oxidačních látek je stále 20 miliekvivalentů v 1 litru. Přesto při růstu optické hustoty katalytického roztoku v průběhu stání se zlepšuje jeho schopnost čistit spalné plyny a tím se i stabilizuje způsob podle vynálezu, takže je možno zmenšit rozměry promývacích kolon a snížit množství přiváděného roztoku vzhledem k množství přiváděného kysličníku siřičitého.

K zajištění tohoto účinku se ze spodku kolony **5** odvádí čtvrtina nebo polovina objemu promývacího roztoku a toto množství se pak vede podél šipky **F25** do komory **18** činností čerpadla **19**. V komoře **18** zůstává

odebraná část roztoku alespoň 1 hodinu, například 1 až 3 hodiny. V průběhu této doby dochází ke zrání roztoku, který se pak přivádí zpět do kolony **5** působením čerpadla **20** podél šipky **F23**.

Po 30 až 60 minutách se znovu odebere část roztoku a dále se postupuje stejným způsobem.

Ke znázornění tohoto postupu uvádíme konkrétní příklad provedení:

V kotli **1** se spaluje těžké palivo č. 2 s obsahem 3,5 % síry. Plyny a spalné produkty z tohoto kotle se vedou do výměníku **2** a mají teplotu 160 °C; tyto plyny obsahují 30% přebytek vzduchu a mají při přiváděném množství za jednotku času následující složení.

|                  |       |                   |
|------------------|-------|-------------------|
| CO <sub>2</sub>  | 477   | m <sup>3</sup> /h |
| H <sub>2</sub> O | 369   | m <sup>3</sup> /h |
| N <sub>2</sub>   | 3 347 | m <sup>3</sup> /h |
| O <sub>2</sub>   | 214   | m <sup>3</sup> /h |
| SO <sub>2</sub>  | 7,5   | m <sup>3</sup> /h |
| celkové množství | 4 414 | m <sup>3</sup> /h |

Plyny vycházející z výměníku **2** mají průměrnou teplotu 80 °C.

V zásobníku **3** se plyny a spalné produkty mísí se vzduchem v množství 6000 m<sup>3</sup>/h.

Při výstupu ze zásobníku **3** má plyn následující složení:

|                         |        |                   |
|-------------------------|--------|-------------------|
| CO <sub>2</sub>         | 477    | m <sup>3</sup> /h |
| H <sub>2</sub> O        | 369    | m <sup>3</sup> /h |
| N <sub>2</sub>          | 8 087  | m <sup>3</sup> /h |
| O <sub>2</sub>          | 1 474  | m <sup>3</sup> /h |
| SO <sub>2</sub>         | 7,5    | m <sup>3</sup> /h |
| celkový přívod plynů je | 10 415 | m <sup>3</sup> /h |

Čistěný plyn, vycházející podél šipky **F6** z kolony **5**, má složení, které je přibližně totožné se svrchu uvedeným složením, za předpokladu, že maximální hodnoty kysličníku siřičitého jsou 1 ppm, to znamená 0,01 m<sup>3</sup> za hodinu.

Podíl plynu, který prochází podél šipky **F22** z výměníku **2**, představuje přibližně 10 % celkového množství plynů, které se vedou z výměníku **2** podél šipky **F2** do zásobníku **3**.

Při kontinuálním provádění způsobu podle vynálezu se přivádí promývací roztok podél šipky **F5** s následujícím složením a v následujícím množství:

|                                   |                       |
|-----------------------------------|-----------------------|
| mangan nebo ekvivalentní množství |                       |
| MnSO <sub>4</sub>                 | 20 g/l                |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 150 ± 10 g/l          |
| celkové množství roztoku          | 200 m <sup>3</sup> /h |

Roztok z kolony **5**, odváděný šipkou **F7**, má srovnatelné složení se svrchu uvedeným roztokem; odvádí se však pouze v množství 200 l/h.

Kyselina sírová se získává v zásobníku **15**



rychlostí 20,8 l/h při hustotě 1,73 a koncentraci 80 % hmotnostních; tato kyselina obsahuje přibližně 6 g síranu manganatého v 1 litru.

Roztok, který se hromadí v zásobníku 14 se přivádí podél šipky F<sub>21</sub> v množství 200 litrů za hodinu; to znamená, že se za hodinu přivádí 3,875 kg síranu manganatého zpět do kolony 5.

Při provádění tohoto provedení se do kolony 5 uvádí 5000 l roztoku svrchu uvedeného složení, připraveného svrchu uvedeným způsobem.

Při kontinuálním provádění tohoto způsobu se odvádí ze spodku kolony 5 každých 30 minut 2000 l promývacího roztoku, toto množství se nechá stát 1 hodinu v komoře 18 a pak se přivádí zpět do kolony 5.

Různé části zařízení podle vynálezu mají být provedeny z materiálu, který odolává sloučeninám, jež jsou zařízením vedeny, výhodným materiálem je polyvinylchlorid. Dále jsou uvedeny rozměry a další podrobnosti o jednotlivých částech zařízení:

#### Kolona 5:

výška 3m, průměr 2,9 m, kolona je vyplněna do výšky 1 m Raschigovými kroužky.

#### Čerpadlo 6:

příkon 200 m<sup>3</sup>/h při výtlačné výšce 4 m.

#### Filtr 7:

filtr pro kontinuální provádění postupu s automatickým promýváním filtrovaného materiálu.

#### Odpařovač 9:

koncentrovaná kyselina o koncentraci 60 % hmotnostních se hromadí při tlaku 4 kPa.

#### Odpařovač 11:

koncentrovaná kyselina sírová o koncentraci 80 % hmotnostních se hromadí při tlaku 4 kPa.

#### Filtr 13:

bubnový typ nebo typ složený z horizontálních sekcí.

#### Evakuační čerpadlo 17:

příkon 400 m<sup>3</sup>/h, 4 kPa.

#### Výměník 2:

dvoustupňový typ, provozovaný při teplotách 120 a 80 °C; jako kapaliny je použito oleje.

#### Ventilátor 4:

příkon 6000 m<sup>3</sup>/h při tlaku 500 Pa.

#### Komora 18:

kapacita 3000 l.

Podle třetího provedení způsobu podle vy-

nálezu, který je znázorněn na obr. 3, se v kotli 50 spotřebovává těžké palivo č. 2. Horlé spalné plyny, které vycházejí z kotle a obsahují kysličník siřičitý, se vedou v první řadě do výměníku 51 tepla, jehož funkce bude dále popsána, podél šipky F<sub>50</sub> a do kolony 52, v níž dochází k promývání těchto plynů, podél šipky F<sub>51</sub>. Toto promývání je předběžné a jde tedy o předběžnou kolonu 52, v níž se promývání provádí tak, že promývací kapalina cirkuluje pomocí čerpadla 53 podél šipky F<sub>52</sub>. Promývací kolona 52 je vyplněna například Raschigovými kroužky, které zajišťují optimální styk mezi plynem a promývacím roztokem.

Pak se plyn vede podél šipky F<sub>53</sub> do zásobníku 54. V tomto zásobníku dochází k přimíšení vzduchu, který přichází například podél šipky F<sub>54</sub> z ventilátoru 55. Výsledná směs se pak přivádí podél šipky F<sub>55</sub> do promývací kolony 56, na jejíž vrchol se přivádí promývací roztok, jehož oběh je zajištěn čerpadlem 57 podél šipky F<sub>56</sub>. Kolona 56 je rovněž vyplněna neznázorněnými Raschigovými kroužky, které zajišťují optimální styk plynu s promývací kapalinou. Čistěný plyn pak vychází do okolního ovzduší podél šipky F<sub>57</sub>. Promývací roztok obsahuje síran manganatý a kyselinu sírovou, která vzniká oxidací kysličníku siřičitého ze spalných plynů, jak bude dále vysvětleno.

Mimoto se část roztoku, který slouží k promývání spalných plynů a který odpovídá množství kyseliny sírové, která se tvoří oxidací kysličníku siřičitého ze spalných plynů, kontinuálně odvádí ze spodku kolony 56 a vede se do kolony 52 pro předběžné promývání působením dávkovacího čerpadla 58 podél šipky F<sub>58</sub>.

Roztok, který opouští kolonu 52 pro předběžné promývání, se vede na filtr 59 podél šipky F<sub>59</sub>, na filtru se odstraní saze a popílek, které se pak hromadí a odvádějí podél šipky F<sub>60</sub>. Šipka F<sub>61</sub> ukazuje, že se roztok pak přesune do vyrovnávací nádrže 60, jejímž úkolem je zajistit rovnoměrný přívod podél šipky F<sub>62</sub> do odpařovače 61. V tomto odpařovači dochází ke druhému zahuštění roztoku, prvé zahuštění roztoku bylo provedeno v koloně 52 pro předběžné promývání, pak se zahuštěný roztok vede podél šipky F<sub>63</sub> do vyrovnávací nádrže 62 a z ní podél šipky F<sub>64</sub> na filtr 63, v němž se odstraňuje část síranu manganatého, který se pak přivádí do zásobníku 64 podél šipky F<sub>65</sub>, kdežto koncentrovaná kyselina sírová se vede do zásobníku 65 podél šipky F<sub>66</sub>.

Dvojité čáry F<sub>67</sub> znázorňují oběh kapaliny, která vede teplo z výměníku 51 do odpařovače 61, v němž dochází ke konečnému zahuštění kyseliny sírové. Vodní pára, která vzniká v důsledku tohoto zahuštění, se vede podél šipky F<sub>67a</sub> do kondenzačního zařízení 66 a pak se vede podél šipky F<sub>68</sub> zpět na filtr 63, kde se dostává do styku se síranem manganatým, který se tímto způsobem opět uvádí do roztoku a pak se vede do zá-



sobníku 64 podél šipky F65. Vzniklý roztok se pak přivádí podél šipky F69 do spodku promývací kolony 56. Kondenzační zařízení 66 a odpařovač 61 se udržují pod sníženým tlakem pomocí evakuačního čerpadla 67.

Šipka F70 naznačuje, že vzduch z evakuačního čerpadla 67 se přivádí do spodku promývací kolony 53.

Způsob, při němž se užívá zařízení podle třetího provedení, je tedy možno vysvětlit takto:

Do spodku kolony 56 se přivádí roztok síranu manganatého, s výhodou s přídavkem malého množství kysličníku manganitého, což usnadňuje průběh reakce.

Tento roztok se s výhodou připravuje svrchu uvedeným způsobem.

Uvedený roztok se v koloně 58 uvádí do styku podél šipky F65 s plynem, z něhož již byly odstraněny saze a popílek v koloně 52 pro předběžné promývání a který již byl smíšen se vzduchem v zásobníku 54, z něhož byl pak odveden podél šipek F55. Kysličník siřičitý ze spalných plynů se v promývacím roztoku rozpouští a vytváří komplex  $[\text{Mn}^{3+}(\text{SO}_3)_3]^{3-}$  nebo podobný komplex, z něhož vzniká za přítomnosti kyslíku ze vzduchu alespoň jedno silné oxidační činidlo, které rychle oxiduje kysličník siřičitý, který je v roztoku ve formě volné, ionizované nebo ve formě sloučenin na kyselinu sírovou.

Tímto způsobem se zvyšuje koncentrace kyseliny v promývací kapalině.

Jakmile tato koncentrace dosáhne předem stanovené hodnoty, odebírá se ze spodku kolony 56 takové množství promývacího roztoku, které odpovídá množství absorbovaného kysličníku siřičitého. V důsledku toho zůstává koncentrace kyseliny sírové v promývací kapalině konstantní.

Odebraný roztok se vede do kolony 52 pro předběžné promývání podél šipky F56 a slouží na jedné straně k odstranění sazí a popílku v plynu, který je přiváděn podél šipky F51, na druhé straně dochází k prvnímu zahuštění tohoto roztoku, takže obsah kyseliny sírové stoupne přibližně na 40 % hmotnostních.

Vodní pára, která vzniká v důsledku tohoto zahuštění, se vede do promývací kolony 58.

Mimoto v koloně 52 pro předběžné promývání dochází působením kysličníku siřičitého k redukci některých sloučenin manganu, v nichž mangan měl vyšší mocenství než 2, například 3 nebo 7. Tyto sloučeniny by v některých případech mohly rušit průběh reakce nebo způsobit znečištění výsledné kyseliny.

Roztok, odváděný z kolony 52 pro předběžné promývání svrchu uvedeným způsobem, se vede podél šipky F59 na liltr 59, kde se zbavuje sazí a popílku a pak se znovu zahustí v odpařovači 61, takže v zásobníku 65 vzniká kyselina sírová o koncentra-

ci přibližně 80 % hmotnostních. Síran manganatý, který se hromadí v zásobníku 64 po filtraci filtrem 63, se vede podél šipky F69 do spodku kolony 56. Tento roztok byl získán podél šipky F63 z kolony 52 pro předběžné promývání po kondenzaci v kondenzačním zařízení 66, jak bylo svrchu uvedeno. Tímto způsobem vzniká kyselina sírová pouze působením tepla, které bylo přivedeno spalnými plyny. Tímto způsobem se tedy získá kyselina sírová obdobné kvality, jako je běžně dodávaná kyselina sírová, aniž je nutno dodávat další teplo.

Dále bude uveden konkrétní příklad třetího provedení způsobu podle vynálezu.

V kotli 50 se spotřebovává těžké palivo č. 2, které obsahuje 3,5 % síry.

Plyny a spalné produkty, které vznikají v kotli 50, se vedou do výměníku 51 při teplotě 160 °C, v tomto výměníku se mísí s přibližně 30 % přebytkem vzduchu a mají pak následující složení:

|                  |       |                   |
|------------------|-------|-------------------|
| CO <sub>2</sub>  | 477   | m <sup>3</sup> /h |
| H <sub>2</sub> O | 369   | m <sup>3</sup> /h |
| N <sub>2</sub>   | 3 347 | m <sup>3</sup> /h |
| O <sub>2</sub>   | 214   | m <sup>3</sup> /h |
| SO <sub>2</sub>  | 7,5   | m <sup>3</sup> /h |
| celkový přívod   | 4 414 | m <sup>3</sup> /h |

Plyny, které vycházejí z výměníku 51, mají průměrnou teplotu 100 °C a jsou vedeny do kolony 52 pro předběžné promývání, odkud vycházejí s teplotou přibližně 60 °C.

V zásobníku 54 se mísí spalné plyny se vzduchem v celkovém množství 6000 m<sup>3</sup>/h.

Při výstupu ze zásobníku 54 mají plyny následující složení:

|                  |        |                   |
|------------------|--------|-------------------|
| CO <sub>2</sub>  | 477    | m <sup>3</sup> /h |
| H <sub>2</sub> O | 560    | m <sup>3</sup> /h |
| N <sub>2</sub>   | 8 087  | m <sup>3</sup> /h |
| O <sub>2</sub>   | 1 474  | m <sup>3</sup> /h |
| SO <sub>2</sub>  | 7,5    | m <sup>3</sup> /h |
| celkový přívod   | 10 600 | m <sup>3</sup> /h |

Čistěné plyny, které se odvádějí z kolony 56 podél šipky F57, mají podobný celkový přívod a obsah přibližně 1 ppm kysličníku siřičitého, to znamená 0,01 m<sup>3</sup> za hodinu.

Při kontinuálním provádění má promývací roztok přiváděný podél šipky F53 následující složení:

|                                                     |                              |
|-----------------------------------------------------|------------------------------|
| mangan nebo ekvivalentní množství MnSO <sub>4</sub> | 20 g/l                       |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 150 ± 10 g/l                 |
| celkový přívod                                      | 200 až 400 m <sup>3</sup> /h |

Roztok, který se přivádí kontinuálně zpět do kolony 52 pro předběžné promývání podél šipky F52 a zajišťuje styk mezi spalnými produkty a promývacím roztokem, má následující složení:

mangan nebo ekviva-  
lentní množství  $\text{MnSO}_4$  60 g/l  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  500 g/l  
celkový přívod 100 m<sup>3</sup>/h

Roztok, který se vede z kolony **52** pro předběžné promývání do odpařovače **61**, má totéž složení, jeho celkový přívod je však pouze 65 l/h.

Kyselina sírová se získává v zásobníku **65** v množství 20,8 l a má hustotu 1,73 a koncentraci přibližně 80 % hmotnostních; tato kyselina obsahuje asi 6 g síranu manganatého na litr.

Roztok síranu manganatého v zásobníku **64**, který se hromadí v celkovém množství 200 l/h, obsahuje za tutéž dobu přibližně 3,875 kg síranu manganatého a vede se podél šipky **F69** do spodku kolony **56**.

Různé části zařízení podle vynálezu mají být vyrobeny z materiálů, které odolávají působení sloučenin, jež jsou tímto zařízením vedeny; výhodným materiálem je polyvinylchlorid. Různé části zařízení mají následující velikost:

#### Kolona **52**:

výška 3 m; průměr 2 m; kolona je vyplněna do výšky 0,75 m Raschigovými kroužky.

#### Kolona **56**:

výška 3 m; průměr 2,9 m; kolona je vyplněna do výšky 1 m Raschigovými kroužky.

#### Čerpadlo **57**:

příkon 200 až 400 m<sup>3</sup>/h při výtlačné výšce 4 m.

#### Čerpadlo **53**:

příkon 100 m<sup>3</sup>/h při výtlačné výšce 4 m.

#### Filtr **59**:

filtr pro kontinuální promývání automatickým způsobem.

#### Odpařovač **61**:

odpařovač pro koncentraci kyseliny sírové na 80 % hmotnostních při tlaku 4 kPa.

#### Filtr **63**:

bubnový typ nebo typ složený z horizontálních sekcí.

#### Evakuační čerpadlo **67**:

příkon 100 m<sup>3</sup>/h při tlaku 4 kPa.

#### Výměník **51**:

jednostupňový výměník, provozovaný při teplotách 160 a 110 °C; jako kapaliny je použito oleje.

#### Ventilátor **55**:

příkon 6000 m<sup>3</sup>/h při tlaku 500 Pa.

V koloně **52** pro předběžné promývání

dochází kromě odstranění sazí a popílku ještě k prvnímu zahuštění kyseliny sírové, a to na 40 % hmotnostních. Tímto způsobem se umožňuje užít pouze jednoho odpařovače **61** a mimoto užít pouze jednostupňového výměníku **51**, jehož výměna tepla probíhá daleko výhodněji než v případě, kdy není zařazena kolona pro předběžné promývání.

Jak již bylo uvedeno, reakce se může zpožalovat nebo i zastavit v případě, že přívod kysličníku siřičitého překročí kritickou hodnotu, která závisí na provozních podmínkách. Oxidační činidla jsou v tomto případě redukována tak, že veškerá sloučeniny manganu mají mocenství manganu rovné 2.

Toto zjištění podporuje domněnku, že na jedné straně kysličník siřičitý vyvolává tvorbu oxidačních činidel a na druhé straně tato činidla v průběhu reakce redukuje. Jde patrně o to, že v případě příliš vysoké koncentrace kysličníku siřičitého dochází pouze k úplné redukci oxidačních činidel, a tedy k zastavení celé reakce v promývací koloně.

Podle vynálezu je celkové množství přiváděného kysličníku siřičitého a tím i celkové množství přiváděných spalných plynů funkcí celé řady parametrů. Přívod kysličníku siřičitého má probíhat v určitém poměru ke koncentraci kyslíku, a to zejména ve směsi plynů, které jsou přiváděny do kolony **5** na obr. 2 a 1 nebo do kolony **56** na obr. 3.

Celkové přiváděné množství kysličníku siřičitého musí být uváděno v soulad také s objemem zadržení v promývací koloně **5** nebo **56**.

Je známo, že se objem zadržení definuje jako to množství kapaliny, které je v každém okamžiku v zařízení, jež je zařazeno do kontinuálního způsobu.

Objem zadržení tedy závisí zejména na celkovém přívodu kapaliny.

V případě kolony **5** nebo **56** závisí objem zadržení na přívodu promývacího roztoku a také na náplni kolony. Zejména v případě, že náplň je tvořena Raschigovými kroužky, je objem zadržení závislý na celkovém povrchu Raschigových kroužků.

Z tohoto důvodu je možné předpokládat, že celkový přívod kysličníku siřičitého bude tím vyšší, čím vyšší bude objem zadržení a koncentrace kyslíku ve směsi plynů.

Rovněž tlakové ztráty se zvyšují v závislosti na objemu zadržení a celkovém přívodu plynu.

Je proto důležité zjistit celkovou tlakovou ztrátu při kontinuálním provádění způsobu podle vynálezu a dosáhnout optimálního poměru základních parametrů způsobu podle vynálezu tak, aby čistěné plyny, které vycházejí z kolony **5** nebo **56** podél šipek **F6** nebo **F57**, nikdy neobsahovaly více než 20 ppm kysličníku siřičitého a aby tato hodnota pokud možno byla v blízkosti 1 ppm.

V příkladech provedení, které budou dále popsány, je uváděna celková tlaková ztráta rovná 60 mm vodního sloupce, což odpovídá hodnotě, která se u kotle běžně připouští, a tato hodnota je také užita ke stanovení optimálních podmínek, při nichž čistěný plyn neobsahuje více než 20 ppm kyslíčnicku siřičitého.

Ve všech případech se užívá kotle, v němž se spaluje těžké palivo č. 2 s obsahem 3,5 procent síry.

Za těchto podmínek platí následující vztah:

$$D = 0,03 (O_2)^2 \cdot \text{objem zadržení} + A,$$

ve kterém

D znamená přívod kyslíčnicku siřičitého v litrech za hodinu na  $m^2$  průřezu promývací kolony 5 nebo 55.

$[O_2]$  znamená koncentraci kyslíku ve směsi plynů v procentech při vstupu do kolony 5 nebo 55; tato koncentrace je v rozmezí 10 až 21 % objemových kyslíku;

objem zadržení se udává v litrech roztoku na  $m^2$  průřezu kolony;

A je konstanta, která odpovídá přívodu kyslíčnicku siřičitého, který se přímo oxiduje bez tvorby koordinačního komplexu.

Pro kolony vyplněné Raschigovými kroužky je hodnota A ve všech případech rovna 550.

Ze vztahů, které byly pokusně zjištěny, je možno doporučit způsob optimálního poměru parametrů při provádění způsobu podle vynálezu takto:

a) především se uloží na místo náplně kolony podle tvaru a specifického povrchu, například se užije Raschigových kroužků uvedených rozměrů;

b) stanoví se pro různou výšku náplně a pro jednotlivé průřezy kolony přívod plynu a přívod roztoku tak, aby tlaková ztráta byla rovna 60 mm vodního sloupce;

c) stanoví se hodnoty objemu zadržení za uvedených podmínek na jednotku průřezu jako funkce přívodu roztoku vzhledem k výšce náplně;

d) pro každou stanovenou hodnotu objemu zadržení se vypočítá koncentrace kyslíku a v závislosti na tom i koncentrace a přívod kyslíčnicku siřičitého, který může být oxidován za uvedených podmínek účinným způsobem; ke stanovení se použije výše uvedené rovnice;

e) podle této rovnice je maximální přívod kyslíčnicku siřičitého tím větší, čím vyšší je objem zadržení a koncentrace kyslíku; je však samozřejmé, že současně s tím dochází také ke zvyšování tlakové ztráty; stanoví se tedy pro každou hodnotu objemu zadržení při dané výšce náplně přívod plynu, při němž dochází k tlakové ztrátě 600 Pa; při tomto přívodu plynu je pak možno zjistit žádoucí přívod kyslíčnicku siřičitého a optimální koncentraci kyslíku;

f) z takto získaných hodnot se získají možné maximální přívody kyslíčnicku siřičitého pro různé hodnoty jednotlivých parametrů, jako je výška náplně, koncentrace kyslíku ve směsi plynů, přívod promývací kapaliny, tak, aby za všech podmínek tlaková ztráta vsázky byla rovna 600 Pa; z hodnot, naměřených podle bodu e) se volí ty hodnoty, pro něž je přívod kyslíčnicku siřičitého nejvyšší. Tomuto přívodu pak odpovídají ostatní parametry, jako výška náplně, koncentrace kyslíku a přívod roztoku.

g) Hodnoty, které jsou definovány v bodě f), je nutno vztáhnout na jednotku průřezu rovnou  $1 m^2$ . Tím se usnadní propočítání celého zařízení pro funkci za optimálních podmínek. V případě, že se zařadí například kotel s maximálním přívodem kyslíčnicku siřičitého, jak je možno propočítat z hodinové maximální spotřeby paliva v kotli a z maximálního obsahu síry v palivu, je možno propočítat parametry zařízení pro čistění tohoto plynu následujícím způsobem:

výška náplně se definuje podle bodu f, koncentrace kyslíku v plynu se vypočítá podle bodu f,

$$\text{průřez kolony} = \frac{1 m^2 \cdot \text{maximální přívod } SO_2 \text{ z kotle}}{\text{maximální přívod } SO_2 \text{ podle bodu f)}$$

přívod roztoku = přívod podle bodu f) .  
průřez kolony;

h) parametry definované v bodě f) jsou funkcí vlastností náplně, jako je specifický povrch, snížení tlaku a podobně; v případě Raschigových kroužků je možno uvést, že čím větší je specifický povrch, tím nižší může být objem a výška kolony a tím větší je průřez kolony; volba náplně se provádí v závislosti na místních podmínkách, například na výšce a možné velikosti povrchu a závisí také na ekonomických podmínkách, jako je cena použitých materiálů,

Vynález bude blíže osvětlen následujícími příklady.

#### Příklad 1

Použije se Raschigových kroužků o průměru 15 mm a výšce 15 mm.

Specifický povrch těchto kroužků je  $292 m^2/m^3$ .

To znamená, že za optimálních podmínek je možné dosáhnout následujících parametrů:

přívod kysličníku siřičitého je  $1080 \text{ l/h/m}^2$  průřezu;

celkový přívod plynů, přiváděných do kolony, je  $1300 \text{ m}^3/\text{h/m}^2$ ;

koncentrace kyslíku v těchto plynech je 13 objemových procent;

výška náplně je 1 m;

celkový přívod promývacího roztoku je  $40 \text{ m}^3/\text{h/m}^2$ .

To znamená, že v zařízení, v němž se spotřebuje za hodinu 300 kg těžkého paliva č. 2 s obsahem 3,5 % kysličníku siřičitého, má promývací kolona následující charakteristiky:

průřez =  $7 \text{ m}^2$ ;  
výška náplně = 1 m;  
průměr = 3 m;  
objem =  $7 \text{ m}^3$ ;  
přívod roztoku =  $280 \text{ m}^3/\text{h}$ .

#### Příklad 2

Použije se Raschigových kroužků o průměru 25 mm a výšce 25 mm. Specifický povrch těchto kroužků je  $195 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Za optimálních podmínek je možno dosáhnout následujících parametrů v promývací koloně:

přívod kysličníku siřičitého je  $1115 \text{ l/h/m}^2$  průřezu;

celkový přívod plynů, přiváděných do kolony, je  $1560 \text{ m}^3/\text{h/m}^2$  průřezu;

koncentrace kyslíku v uvedené směsi plynů je 13,6 obj. %;

výška náplně je 1,4 m;

celkový přívod promývacího roztoku je  $50 \text{ m}^3/\text{h/m}^2$  průřezu.

To znamená, že při spotřebě těžkého paliva č. 2 s obsahem 3,5 % síry v množství 300 kg/h má promývací kolona následující rozměry:

průřez =  $6,7 \text{ m}^2$ ;  
průměr = 2,9 m;  
výška náplně = 1,4 m;  
objem =  $9,4 \text{ m}^3$ ;  
přívod roztoku =  $335 \text{ m}^3/\text{h}$ .

#### Příklad 3

Použije se Raschigových kroužků o průměru 50 mm a výšce 50 mm. Specifický povrch těchto kroužků je  $98 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Za optimálních podmínek je možno dosáhnout následujících parametrů zařízení podle vynálezu:

přívod kysličníku siřičitého je  $1290 \text{ l/h/m}^2$  průřezu;

celkový přívod plynů, které jsou přiváděny do promývací kolony, je  $1835 \text{ m}^3/\text{h/m}^2$  průřezu;

koncentrace kyslíku v přiváděných plynech je 14 obj. %;

výška náplně je 2,5 m;

celkový přívod promývacího roztoku je  $65 \text{ m}^3/\text{h/m}^2$  průřezu.

To znamená, že při použití kotle, v němž se spotřebuje za hodinu 300 kg paliva č. 2 s obsahem 3,5 % síry, je možno dosáhnout v zařízení podle vynálezu těchto rozměrů kolony:

průřez =  $5,85 \text{ m}^2$   
průměr = 2,73 m  
výška náplně = 2,5 m  
objem =  $14,6 \text{ m}^3$   
přívod roztoku =  $380 \text{ m}^3/\text{h}$

#### Příklad 4

Neužije se Raschigových kroužků ani žádné jiné náplně, ale promývací kapalina se disperguje v protiproudu vzhledem k proudění plynu v promývací koloně. Podmínky při dispergování odpovídající teoretickému specifickému povrchu náplně  $66 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Za těchto podmínek je možno dosáhnout při provádění způsobu podle vynálezu následujících parametrů:

přívod kysličníku siřičitého je  $1940 \text{ l/h/m}^2$  průřezu;

celkový přívod plynů, vedených do promývací kolony, je  $3400 \text{ m}^3/\text{h/m}^2$  průřezu;

koncentrace kyslíku v přiváděném plynu je 15,2 obj. %;

výška kolony je 4 m;

přívod promývacího roztoku je  $100 \text{ m}^3/\text{h/m}^2$  průřezu.

Za těchto podmínek je možno při použití kotle, v němž se za hodinu spaluje 300 kg těžkého paliva č. 2 s obsahem 3,5 % síry, dosáhnout následujících parametrů kolony:

průřez =  $3,86 \text{ m}^2$   
průměr = 2,2 m  
výška kolony = 4 m  
objem =  $1514 \text{ m}^3$   
přívod roztoku =  $386 \text{ m}^3/\text{h}$

Tímto způsobem je možno ve všech při-

padech získat plyn, v němž je obsaženo maximálně 20 ppm kysličníku siřičitého, přičemž tlaková ztráta vsázky 600 Pa.

Je zřejmé, že v uvedených příkladech a za uvedených podmínek se mohou optimální parametry zařízení při čistění spalných plynů měnit, a to zejména podle místních podmínek, aniž přitom dochází k provedením, která nespádají do definice předmětu vynálezu. Zejména se může měnit výška kolony, průřez promývací kolony za uvedených podmínek.

Způsob podle vynálezu tedy dovoluje za všech podmínek zajistit účinné čistění spalných plynů a mimoto vyrobit různé deriváty síry, zejména kyselinu sírovou, jejíž kvalita odpovídá kvalitě běžně dodávané kyseliny sírové, takže je možno ji přímo užít k různým chemickým účelům. Tato kyselina obsahuje stopy síranu manganatého.

Je také zřejmé, že je možno zařadit za sebou nebo vedle sebe celou řadu zařízení podle vynálezu.

Mimoto je možno užít místo manganu také kobalt, nikl nebo směsi těchto kovů nebo provádět způsob podle vynálezu na jeho počátku s jedním z těchto prvků a pokračovat při použití jiného prvku, přičemž vždy dochází k výhodné reakci a dokonalému čistění spalných plynů.

Je nutno zdůraznit, že při provádění způsobu podle vynálezu se využívá tepla, které je přiváděno spalnými plyny, tentýž způsob však je možno v případě potřeby provádět tak, že se teplo přiveze z jakéhokoli zevního zdroje. V tomto případě je možno užít tepla ze spalných plynů k tomu, že se urychlí výstup plynů ze zařízení podle vynálezu, takže dojde k rychlé disperzi těchto plynů v atmosféře.

Je tedy zřejmé, že způsobem podle vynálezu je možno účinným způsobem zbavit spalné plyny sloučenin s obsahem síry a současně vyrobit koncentrovanou kyselinu sírovou, která je přímo použitelná v celé řadě účelů.

Způsob podle vynálezu a zařízení k provádění tohoto způsobu mohou najít své použití zejména v teplárnách a v průmyslových zařízeních, v nichž se jako paliva užívá materiálů se zvýšeným obsahem síry.

Je samozřejmé, že vynález není omezen na popsané příklady provedení.

Zejména je možno provádět změny v zařízení podle vynálezu, a to zejména pokud jde o přívod jednotlivých materiálů a o další parametry. Zvláště je možno nahradit jednotlivé části zařízení jinými prvky se stejnou funkcí.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čistění spalin a plynů pocházejících ze spalování paliv, jako například ze spalování nafty, odstraněním kysličníku siřičitého vzniklého oxidací sirných sloučenin, promýváním spalin a plynů alespoň jedním promývacím roztokem s obsahem soli manganu, schopným oxidovat kysličník siřičitý za vzniku kyseliny sírové, a to za přítomnosti kyslíku, který se popřípadě ke spalinám a plynům určeným k čistění přidává, vyznačený tím, že se vodný promývací roztok, obsahující oxidační manganovou sloučeninu s oxidační schopností, odpovídající 4 miliekvivalentům kyslíku na 1 litr roztoku, síran manganatý v koncentraci 10 až 20 g/l a alespoň 100 g/l kyseliny sírové, uvede ve styk s plyny a spalinami, ke kterým byl případně přimíšen vzduch, přičemž se část promývacího roztoku s obsahem vzniklé kyseliny sírové zahustí a zfiltruje k oddělení a vykrystalizování síranu manganatého.

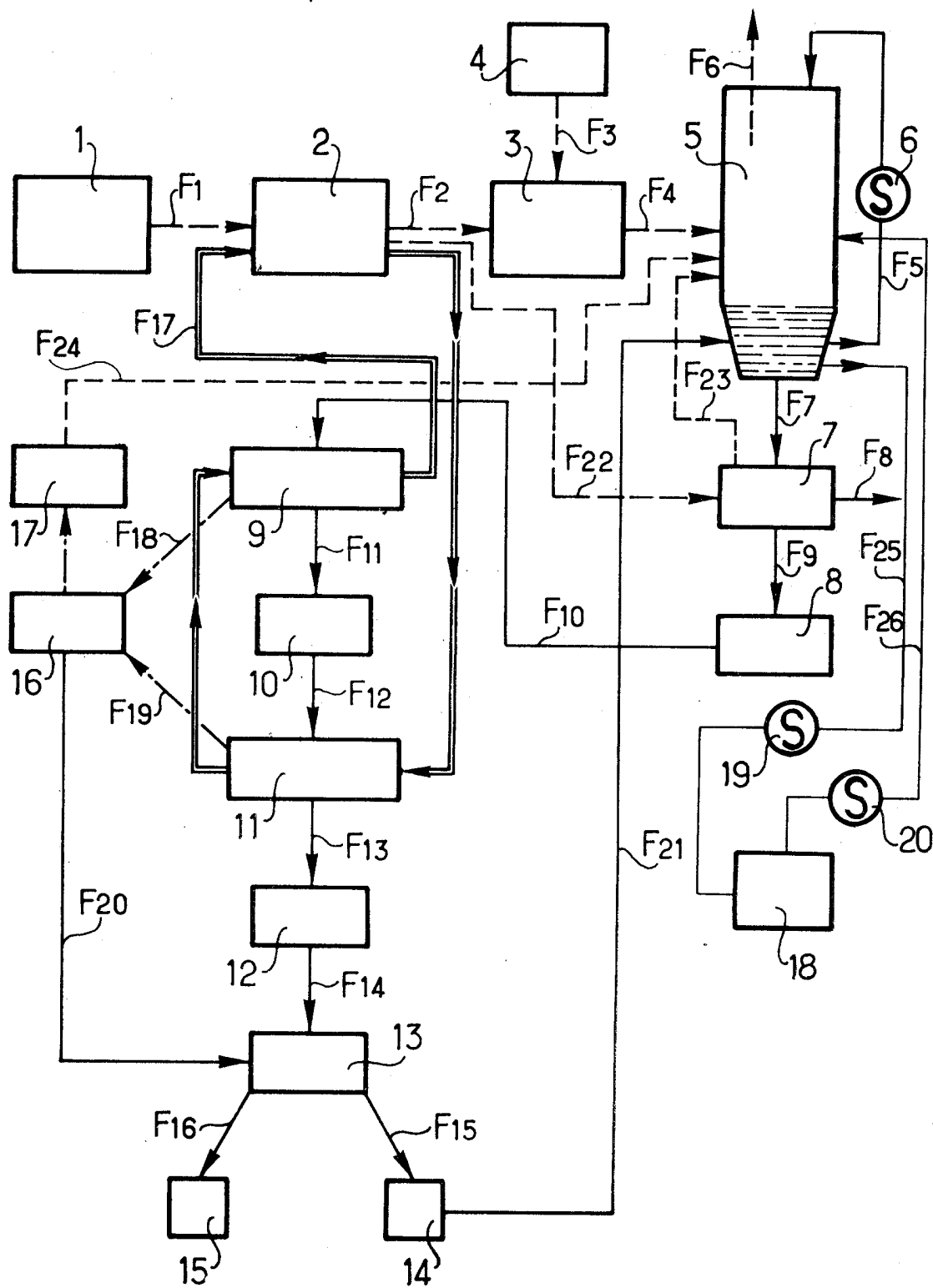
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v průběhu 30 až 60 minut od okamžiku uvedení ve styk plynů nebo spalin s promývacím roztokem odebírá část vodného promývacího roztoku, která odpovídá čtvrtině až polovině celkového objemu použitého promývacího roztoku, ze styku s plyny nebo spalinami a tato část se nechá separátně stát alespoň po dobu jedné hodiny, načež se opět uvede do styku s čistěnými spalinami nebo plyny.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že před promýváním a před případným přimíšením vzduchu ke spalinám a plynům se odstraní saze a popílek, obsažené ve spalinách a plynech předběžným promytím spalin nebo plynů částí vodného promývacího roztoku, odpovídající množství oxidovaného kysličníku siřičitého, přičemž se tato část nahradí odpovídajícím množstvím čerstvého roztoku tak, že koncentrace kyseliny sírové v promývacím roztoku zůstává konstantní.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se část vodného promývacího roztoku, která se použije k odstranění sazí a popílku ve spalinách a plynech, zahustí a zfiltruje k oddělení sazí a popílku, načež se kapalný podíl dále zahustí za tlaku 10,6 kPa k vysrážení síranu manganatého, který se potom oddělí od koncentrované kyseliny sírové.

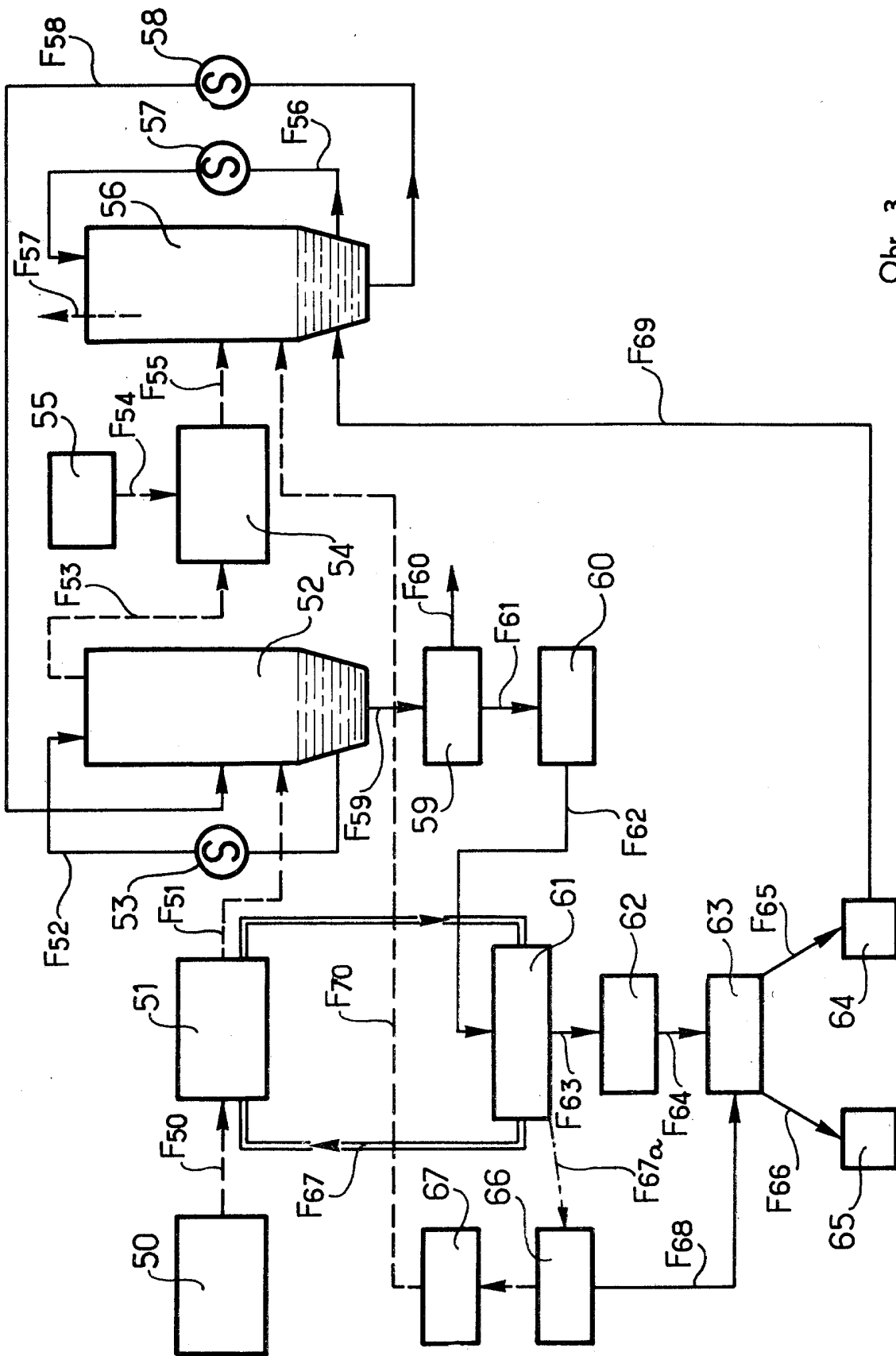
3 listy výkresů





Obr. 2





Obr. 3