



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

250906

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 17/48

(22) Přihlášeno 30 05 83
(21) PV 3831-83

(40) Zveřejněno 16 10 86

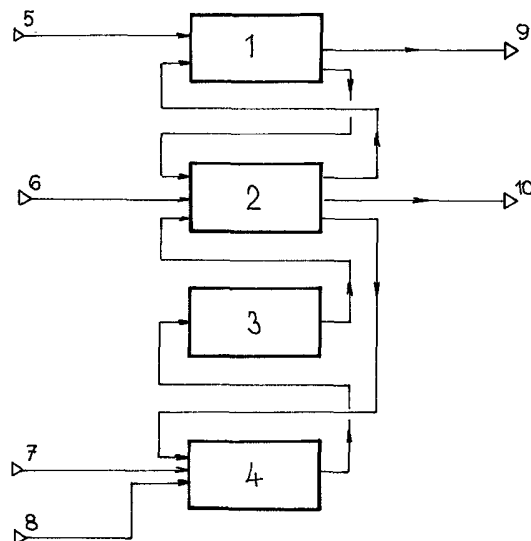
(45) Vydáno 15 02 88

(75)
Autor vynálezu

KLIMEČEK ROSTISLAV, ŠKRNA STANISLAV ing., KEHAR JOSEF ing.,
ÚSTÍ nad Labem, VIOLOVÁ ANNA ing., BOCKO JOZEF ing.,
TRNKA PAVEL ing., ŠTEFANKA LADISLAV, BRATISLAVA

(54) Způsob využití zředěného oxidu siřičitého

Odpadní zředěný oxid siřičitý se absorbuje v roztoku s molárním poměrem $\text{SO}_2 \cdot \text{Na} = 0,75$ až $0,85$, část roztoku po absorpci se dosytí koncentrovaným SO_2 za vzniku hydrogensířičitanu sodného, druhá část roztoku jde přímo na rozpouštění sody, a tím k přípravě čerstvého absorpčního roztoku.



Vynález se týká způsobu využití zředěného oxidu siřičitého.

Jednou ze surovin, používaných v různých chemickotechnologických procesech, jako například při některých organických syntézách, resp. výrobě organických barviv, je koncentrovaný roztok hydrogensířičitanu sodného. Tento roztok se dosud získával výlučně reakcí koncentrovaného siřičitého plynu, obvykle ze spalování elementární síry, se sodou. Elementární síra je však potřebná na přípravu koncentrovaného oxidu siřičitého.

Na druhé straně v průmyslu existuje značný počet zdrojů odpadního oxidu siřičitého, který jednak představuje nevyužité ztráty cenné suroviny a jednak je zdrojem škodlivých průmyslových exhalací.

Využití odpadních zdrojů oxidu siřičitého by bylo významným ekonomickým přínosem ve výrobní kalkulaci provozovatele, přičemž není zanedbatelný ani celospolečenský efekt odpovídající snížení spotřeby dovážené suroviny.

Využití odpadních zdrojů zředěného oxidu siřičitého na výrobu koncentrovaného roztoku hydrogensířičitanu sodného je dosud na překážku zejména ta skutečnost, že zpracováním zředěného plynu nelze zpravidla získat čistý roztok hydrogensířičitanu sodného, nýbrž jen roztok, který kromě hydrogensířičitanu sodného obsahuje 20 až 30 % hmot. siřičitanu sodného. Tato skutečnost vyplývá z fyzikálně chemické povahy dané reakční soustavy.

Rovnovážný parciální tlak oxidu siřičitého nad koncentrovaným roztokem čistého hydrogensířičitanu sodného ve vodě je totiž příliš vysoký, případně vyšší než parciální tlak oxidu siřičitého v plynné směsi odpadního plynu.

Proces absorpce oxidu siřičitého z plynné směsi do roztoku však může s přijatelnou účinností probíhat jen v tom případě, jestliže rovnovážný parciální tlak oxidu siřičitého nad absorpčním roztokem je nižší než parciální tlak oxidu siřičitého (úměrný obsahu oxidu siřičitého) v plynu. Čím větší je tento rozdíl, tím vyšší je i absorpční účinnost procesu a vyšší stupeň možného zhodnocení odpadní sirné suroviny. Jestliže zdrojem odpadního oxidu siřičitého jsou koncové plyny odpařující z výroby kyseliny sírové, je parciální tlak oxidu siřičitého v plynu přibližně 0,2 kPa. Rovnovážný parciální tlak oxidu siřičitého nad koncentrovaným roztokem čistého hydrogensířičitanu sodného je řádově shodný.

Rovnovážný parciální tlak oxidu siřičitého nad roztokem siřičitanu sodného je zanedbatelný a obecně závisí nepřímo hlavně na koncentraci vody v roztoku, přímo na teplotě a molárním poměru SO_2 : Na v roztoku. Při hodnotě tohoto molárního poměru 0,8, což odpovídá obsahu 75 % hmot. NaHSO_3 a 25 % hmot. Na_2SO_3 (vztaženo na celkový obsah solí) je rovnovážný parciální tlak oxidu siřičitého nad tímto roztokem řádově 0,001 kPa, což ještě umožňuje absorpci oxidu siřičitého s vysokou účinností. V praxi to znamená, že roztok přibližně tohoto složení lze s vysokým výtěžkem (účinností) získávat využitím oxidu siřičitého z odpadního plynu s nízkým obsahem oxidu siřičitého.

Při použití technické sody jako sodné suroviny pro uvažovaný případ absorpce oxidu siřičitého z odpadních plynů existují ještě další dílčí problémy, které jsou objektivní překážkou úspěšné realizace procesu.

Jedním z nich je rozpustnost sloučenin, které v průběhu procesu vznikají. Při sycení roztoku uhličitanu sodného oxidem siřičitým vznikají postupně následující sloučeniny: hydrogenuhličitan sodný, siřičitan sodný, hydrogensířičitan sodný. Jejich rozpustnost ve vodě je různá a v přepočtu na hmotnostní množství Na na 0,1 kg H_2O jsou u jednotlivých sloučenin číselné hodnoty při 25 °C následující:

Na_2CO_3	9,35	Na_2SO_3	9,70
NaHCO_3	2,62	NaHSO_3	15,80

Stejným způsobem vyjádřená koncentrace vyráběného a požadovaného roztoku čistého hydrogensířičitanu sodného je 15,0 (nulový obsah siřičitanu sodného). Z uvedených číselných dat je zřejmé, že rozpustnost uhličitanu sodného i reakčních meziproduktů ve vodě neumožňuje získání konečné požadované koncentrace hydrogensířičitanu sodného.

Podstatně výhodnějším se jeví způsob využití zředěného oxidu siřičitého, například z průmyslových plynů podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že zředěný oxid siřičitý se absorbuje do roztoku obsahujícího SO_2 a Na v molárním poměru 0,75 až 0,85, načež se méně než 1/2 roztoku po absorpci vede na dosycení 2 až 10% oxidem siřičitým až na molární poměr $\text{SO}_2 : \text{Na} = 1$, vznikající koncentrovaný roztok hydrogensířičitanu se odtahuje jako proud produktu a ze zbývajících částí roztoku po absorpci, větší než 1/2, se přidavkem vody a sody připraví čerstvý roztok pro absorpci zředěného oxidu siřičitého. Do absorpce zředěného oxidu siřičitého lze přivádět i zbytkový plyn z dosycení koncentrovaným oxidem siřičitým.

Postupem podle tohoto vynálezu se odstraňují některé technické překážky, které za dosaďadního stavu byly důvodem proč se pro výrobu koncentrovaného roztoku čistého hydrogensířičitanu sodného nezhodnocovaly zdroje odpadních plynů obsahující oxid siřičitý. Jmenovitě rozpouštěním sody ve vratném absorpčním roztoku místo ve vodě se dosahuje zvýšení reakční rychlosti rozpouštění, a to při takové koncentraci vody, že prostým dosycením jen asi 20 % hmot. celkově potřebného oxidu siřičitého ve formě koncentrovaného, resp. zušlechtěného plynu se získá požadovaný, koncentrovaný hydrogensířičitan sodný.

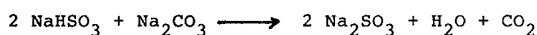
Složení roztoku pro absorpci oxidu siřičitého z odpadních plynů se reguluje tak, aby molární poměr $\text{SO}_2 : \text{Na}$ se pohyboval blízko hodnoty 0,8. Za těchto podmínek je parciální rovnovážný tlak oxidu siřičitého nad roztokem o několik řádů nižší než parciální tlak oxidu siřičitého v odpadním plynu, takže absorpce zředěného oxidu siřičitého probíhá s vysokou účinností. Pracovní podmínky technologického režimu podle vynálezu současně umožňují snížit oxidaci oxidu siřičitého v roztoku natolik, že konečný obsah síranu sodného v produkovaném roztoku nepřesahuje 7 %, takže produkt s tímto obsahem síranů je dále běžně zpracovatelný. Konečným efektem způsobu podle vynálezu je kromě snížení exhalací pokles spotřeby sirné suroviny (elementární síry) pro účelovou výrobu roztoku hydrogensířičitanu sodného o 80 %.

Princip vynálezu je znázorněn na přiloženém obrázku, který je v dalším popsán spolu s objasněním funkce jednotlivých technologických uzlů. Vstupy jsou v schématu zakresleny zleva, výstupy zprava.

Odpadní plyn 6 s nízkým obsahem SO_2 je uváděn do přímého styku s absorpčním roztokem v absorberu 2, kde se SO_2 z odpadního plynu 6 převede do roztoku v důsledku pozitivního rozdílu jeho parciálních tlaků v plynu a roztoku. Zbytkový plyn 10 z absorberu 2 zbavený 80 až 90 % původně obsaženého SO_2 je odváděn do ovzduší. Méně než jedna polovina použitého absorpčního roztoku z absorberu 2 se odtahuje k dosycení ostrým plynem 5 v dosycovacím absorberu 1. Plynná fáze vycházející z dosycovacího absorberu 1 je zaváděna do absorberu 2, kde se obsah SO_2 sníží na úroveň koncentrace veškerého zbytkového plynu 10.

Absorpční roztok odcházející z dosycovacího absorberu 1 je nasycen tak, že molární poměr $\text{SO}_2 : \text{Na}$ v něm je 1 : 1. Roztok z dosycovacího absorberu 1 se odtahuje jako proud produktu 9 na expedici. Více než jedna polovina použitého absorpčního roztoku z absorberu 2 se zavádí do reaktoru po rozpouštění sody 4, kam se rovněž zavádí čerstvá soda proudem 7 a technologická voda proudem 8.

Z reaktoru pro rozpouštění sody 4 se vznikající roztok čerpá do reaktoru pro doreagování sody 3. V předložené reakční směsi se soda rozpouští podle sumární reakce



přebytek NaHSO_3 v roztoku zajišťuje rychlý průběh reakce a zabraňuje tvorbě málo rozpustných

solí hlavně NaHCO_3 . Z reaktoru pro doreagování sody 3 je vzniklý čerstvý absorpční roztok čerpán do absorberu 2 a jeho cirkulačního okruhu.

P ř í k l a d

Odpadní plyn 6 z výroby kyseliny sírové v množství $1,8 \cdot 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ s obsahem $0,2 \%$ SO_2 a $267 \text{ m}^3/\text{h}$ zbytkového plynu odcházejícího z dosycovacího absorberu 1 se zavádějí do absorberu 2, kde se z nich do absorpčního roztoku zachytí $97 \text{ kg SO}_2/\text{h}$. Zbytkový plyn 10 z absorberu 2, obsahující $18,6 \text{ kg/h SO}_2$ je komínem odváděn do ovzduší. Obsah SO_2 v tomto plynu je $1,2 \text{ g/m}^3$.

Z absorberu 2 odchází hodinově 10 m^3 absorpčního roztoku. $0,35 \text{ m}^3/\text{h}$ tohoto roztoku se odvádí k dosycení ostrým plynem 5 ($307 \text{ m}^3/\text{h}$ s obsahem $57,5 \text{ kg/h SO}_2$) v dosycovacím absorberu 1. Zbytek absorpčního roztoku, tj. $9,65 \text{ m}^3/\text{h}$ se odvádí do reaktoru pro rozpouštění sody 4. Tamtéž se zavádí i $129,5 \text{ kg/h}$ čerstvé sody proudem 7 a $0,66 \text{ m}^3/\text{h}$ technologické vody proudem 8.

Část roztoku odtahovaná z absorberu 2 na dosycení ($0,35 \text{ m}^3/\text{h}$) obsahující rozpouštěný SO_2 a Na v molárním poměru $0,8 : 1$ se ostrým plynem 5 v dosycovacím absorberu 1 dosytí na molární poměr $\text{SO}_2 : \text{Na} = 1$ a je odváděn jako proud produktu 9 k expedici.

Roztok vznikající v reaktoru pro rozpouštění sody 4 smísením proudů 7, 8 a vratného roztoku z absorberu 2 se čerpá do reaktoru pro doreagování sody 3. V reaktoru pro doreagování sody 3 takto vzniká $10 \text{ m}^3/\text{h}$ čerstvého absorpčního roztoku s molárním poměrem $\text{SO}_2 : \text{Na} = 0,77$, který se čerpá do absorberu 2 na absorpci dalšího SO_2 z odpadního plynu 6.

Z uvedeného příkladu provedení vyplývá, že v daném případě se pro výrobu $0,35 \text{ m}^3/\text{h}$ roztoku NaHSO_3 s obsahem 193 kg NaHSO_3 spotřebuje celkem 121 kg SO_2 , ale z toho jen $57,5 \text{ kg}$ ve formě tzv. ostrého plynu 5, účelově vyráběného z elementární síry, kdežto $63,5 \text{ kg}$ se získává z odpadního plynu 6, čímž se na 1 tunu NaHSO_3 ve vyrobeném roztoku dosahuje úspory $0,16 \text{ t}$ elementární síry.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob využití zředěného oxidu siřičitého, například z průmyslových odpadních plynů, vyznačený tím, že zředěný oxid siřičitý se absorbuje do roztoku obsahujícího SO_2 a Na v molárním poměru $0,75$ až $0,85$, načež se méně než $1/2$ roztoku po absorpci vede na dosycení 2 až 10% oxidem siřičitým až na molární poměr $\text{SO}_2 : \text{Na} = 1$, vznikající koncentrovaný roztok hydrosiřičitanu se odtahuje jako proud produktu a ze zbývajících části roztoku po absorpci, větší než $1/2$, se přidávkou vody a sody připraví čerstvý roztok pro absorpci zředěného oxidu siřičitého.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že do absorpce zředěného oxidu siřičitého se přivádí i zbytkový plyn z dosycování koncentrovaným oxidem siřičitým.

1 výkres

250906

