

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1997-1269

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. :

B 01 D 53/50

C 01 F 5/14

C 01 F 11/46

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06.10.1995**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.10.1994 28.11.1994**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1994/243717 1994/292981**

(33) Země priority: **JP JP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:

(Věstník č: 4/2004)

(71) Přihlašovatel:

TOYO ENGINEERING CORPORATION, Tokyo, JP

(72) Původce:

Iiyama Shigeo, Mobara-shi, JP

Ohsaki Kozo, Funabashi-shi, JP

Nakagawa Kenichi, Ikoma-shi, JP

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000

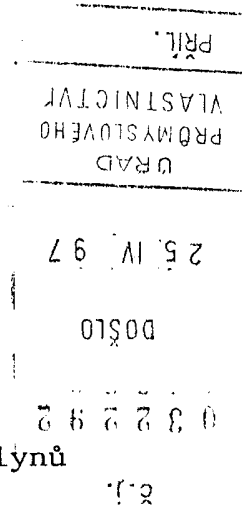
(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob desulfurace odpadních plynů

(57) Anotace:

Způsob zahrnuje desulfurační stupeň, ve kterém se absorbují a odstraňují oxidy síry z odpadního plynu pomocí roztoku obsahujícího desulfurační činidlo na bázi hořčíku, oxidační stupeň, ve kterém se zpracovává zpracovávací kapalina plynem obsahujícím kyslík, stupeň podvojného rozkladu, ve kterém se přidávají bazické vápenaté sloučeniny do roztoku získaného v oxidačním stupni, oddělovací stupeň, ve kterém se rozděluje suspenze obsahující směs hydroxidu hořečnatého a dihydrátu síranu vápenatého, která se získá ve stupni podvojného rozkladu, stupeň zpětného zavádění suspenze obsahující hydroxid hořečnatý, která se oddělí v oddělovacím stupni, do desulfuračního stupně, stupeň zpracovávání suspenze dihydrátu síranu vápenatého v oxidačním stupni ze účelem převedení současně přítomného hydroxidu hořečnatého na síran hořečnatý, stupeň sedimentace/separace, ve kterém se odděluje dihydrát síranu vápenatého, a stupeň zpětného vracení kapaliny nad usazeninou ze stupně sedimentace/separace do stupně podvojného rozkladu ke zpracování této kapaliny nad usazeninou, přičemž se bazické vápenaté sloučeniny, přidávané do procesu, získají kalcinací a loužením dolomitu, část suspenze hydroxidu hořečnatého ze stupně zpětného odvádění se odvádí k získání produktu, a kapalina nad usazeninou ze sedimentačního a separačního stupně se vrací do stupně podvojného rozkladu.

CZ 1997 - 1269 A3



Způsob desulfurace odpadních plynů

Oblast techniky

Vynález se týká postupu desulfurace odpadních plynů různého původu, které obsahují oxidy síry, jako jsou například odpadní vypouštěné plyny pocházející ze spalování těžkých olejů, uhlí a podobně.

Dosavadní stav techniky

Z dosavadního stavu techniky je známa řada metod desulfurace odpadních plynů, přičemž podle jedné z těchto metod se jako desulfuračního činidla používá sloučenin na bázi hořčíku, jako je například hydroxid hořečnatý nebo pálená magnezie (neboli oxid hořečnatý). Postup desulfurace podle této metody se provádí tak, že se nejprve při provádění desulfuračního stupně přivádí do kontaktu zpracováváný odpadní vypouštěný plyn se zpracovávací kapalinou, která obsahuje výše uvedené desulfurační činidlo, přičemž se oxidy síry absorbují výše uvedenou zpracovávací kapalinou, a v další fázi tohoto procesu se tato zpracovávací kapalina odvádí do oxidačního stupně, ve kterém se provádí oxidování této zpracovávací kapaliny plynem obsahujícím kyslík, jako je například vzduch, čímž se získá vodný roztok síranu hořečnatého a kyseliny sírové, načež se tento vodný roztok neutralizuje sloučeninou na bázi hořčíku. Jestliže se ovšem takto vzniklý neutralizovaný vodný roztok obsahující síran hořečnatý zneškodňuje tak, že se odvádí přímo do moře nebo do řeky, dochází ke ztrátě suroviny, která je zdrojem hořčíku a síranových iontů, a rovněž tento způsob zneškodňování uvedeného vodného roztoku obsahujícího

síran hořečnatý má nepříznivý dopad na životní prostředí. Z hlediska těchto nevýhod je zneškodňování tohoto výše uvedeného roztoku přímým odváděním do řek nebo moří v současné době nepřijatelné.

Výše uvedené metoda je přijatelná pouze s tou podmínkou, že se vodný roztok síranu hořečnatého neodvádí výše uvedeným způsobem do odpadu. Variantou výše uvedené metody je rovněž i běžně známý postup podle dosavadního stavu techniky, tak zvaná Kawasakiho metoda, používající hořečnatou surovinu a síran vápenatý, viz. *Practical Antipollution Technology Handbook (1)*, publikovaná *Chemical Industry Co., Ltd., str. 14*. Podle této metody se oxidy síry ve fázi představující desulfurační stupeň absorbují do směsné suspenze obsahující hydroxid hořečnatý a hydroxid vápenatý jako desulfurační činidlo, přičemž v následující fázi se tato zpracovávací kapalina oxiduje vzduchem nebo podobným jiným činidlem, za současné úpravy pH této zpracovávací kapaliny na hodnotu pohybující se v rozmezí od 2,0 do 4,0, což se provádí kyselinou sírovou, a tímto postupem se vytvoří síran hořečnatý a dihydrát síranu vápenatého, načež se potom oddělí tento dihydrát síranu vápenatého z uvedeného vodného roztoku síranu hořečnatého odstředivým odlučováním v odstředivce ve fázi, kterou je možno označit za sedimentační/oddělovací stupeň. Tímto způsobem se oddělí vodný roztok síranu hořečnatého, který se potom zpětně odvádí do fáze přípravy výchozí suroviny, to znamená do stupně přípravy směsné suspenze obsahující hydroxid hořečnatý a hydroxid vápenatý, přičemž v tomto stupni probíhá podvojná rozkladová reakce mezi síranem hořečnatým a částí hydroxidu vápenatého, který je obsažen v uvedené směsné suspenzi za vzniku hydroxidu hořečnatého a dihydrátu síranu vápenatého. Po provedení tohoto stupně,

se takto získaná směs obsahující tyto produkty a zbývající podíl hydroxidu vápenatého vrací do absorpčního stupně, kde se používá jako desulfurační činidlo. Při provádění tohoto postupu ovšem uvedený desulfurační roztok, používaný jako desulfurační činidlo, obsahuje dihydrát síranu vápenatého, což znamená nevýhodu v tom, že tento materiál má tendenci se usazovat a ulpívat na částech čerpadel a recirkulačních prostředcích používaných v desulfuračním stupni.

Mezi další běžně známé a používané metody podle dosavadního stavu techniky patří postup, při kterém se vodný roztok obsahující síran hořečnatý nezneškodňuje odváděním do odpadu (viz. japonská zveřejněná patentová přihláška č. 7045/1993). Podle tohoto postupu se vodný roztok obsahující síran hořečnatý, který se získá v oxidačním stupni, zavádí do zásobníku, ve kterém se provádí podvojná rozkladová reakce, přičemž se do tohoto zásobníku přidává hydroxid vápenatý nebo nehasené vápno (~~neboli pálené vápno~~, oxid vápenatý), takže zde dojde ~~v tomto zásobníku~~ k reakci za vzniku dihydrátu síranu vápenatého a hydroxidu hořečnatého. Potom se v dalším postupu takto získaná výsledná směs zavádí do separátoru, jako je například mokrá klasifikátor, kde se oddělí jemné částice suspenze, které jsou hlavně tvořeny částicemi hydroxidu hořečnatého, od hrubších částic suspenze, které jsou hlavně tvořeny dihydrátem síranu vápenatého jako hlavní složkou a dále hydroxidem hořečnatým. V následujícím stupni se takto získaná suspenze obsahující jemné částice vrací jako desulfurační činidlo zpět do absorpčního stupně. Na druhé straně, jelikož tato výše uvedená suspenze tvořená hrubšími částicemi obsahuje určitý malý podíl současně přítomného hydroxidu hořečnatého, zavádí se do dalšího stupně, do kterého se zároveň přivádí část zpracovávací

kapaliny na absorbování oxidů síry z desulfuračního stupně, takže oxidy síry obsažené v této zpracovávací kapalině v této fázi reagují s hydroxidem hořečnatým, obsaženým v uvedené suspenzi, a tím se převede tento hydroxid hořečnatý na siřičitan hořečnatý. V další fázi tohoto procesu se v sedimentačním/separačním stupni tento roztok obsahující siřičitan hořečnatý oddělí od dihydrátu síranu vápenatého a potom se zpětně vrací do desulfuračního stupně, kde se znovu použije jako desulfurační činidlo.

Ovšem nevýhodou tohoto postupu je to, že stupeň využití desulfuračního činidla na bázi hořečnaté suroviny je nízký, neboť rozpustnost siřičitanu hořečnatého je nízká a část z takto produkováného siřičitanu hořečnatého se odvádí z tohoto procesu společně s dihydrátem síranu vápenatého. Z výše uvedeného je zřejmé, že při provádění výše uvedeného postupu je nezbytné do desulfuračního stupně přidávat kompenzační množství desulfuračního činidla na bázi hořečnaté suroviny za účelem doplnění této suroviny, která se odvádí z procesu. Kromě toho je třeba uvést, že v systému cirkuluje stopové množství vápenatých iontů pocházející z bazické vápenaté suroviny zaváděné do zásobníku na podvojnou reakci, přičemž tyto vápenaté ionty reagují s desulfurační zpracovávací kapalinou v desulfuračním stupni a tímto způsobem vzniká vysrážením siřičitan vápenatý, jehož rozpustnost ve vodě je malá, takže tato látka projevuje tendenci se usazovat a ulpívat na částech čerpacích zařízení a v potrubním recirkulačním systému, přičemž dochází k ucpání těchto částí a výsledkem je, že nelze při provádění tohoto postupu desulfurační zařízení provozovat hladkým způsobem po delší časové intervaly.

Podstata vynálezu

Vynález se týká postupu desulfurace, který zahrnuje následující stupně :

desulfurační stupeň, ve kterém se kontinuálním způsobem do kontaktu kapalina-plyn přivádí zpracovávací kapalina obsahující desulfurační činidlo na bázi hořčíku s vypouštěným odpadním plynem obsahujícím oxidy síry za účelem absorbování a odstraňování těchto oxidů síry obsažených v tomto odpadním plynu,

oxidační stupeň, ve kterém se pomocí plynu obsahujícího kyslík zpracovává roztok obsahující výslednou zpracovávací kapalinu po provedení desulfuračního stupně k převedení hořečnatých solí, obsažených v této kapalině, na síran hořečnatý,

stupeň podvojného rozkladu, ve kterém se do reakce uvádí síran hořečnatý, obsažený v roztoku získaném v oxidačním stupni, s bazickými vápenatými sloučeninami k provedení uvedeného podvojného rozkladu, při kterém se rozloží síran hořečnatý a bazické vápenaté sloučeniny na hydroxid hořečnatý a dihydrát síranu vápenatého,

oddělovací stupeň, ve kterém se provádí rozdělování suspenze tvořené směsí hydroxidu hořečnatého a dihydrátu síranu vápenatého, která se získá ve stupni podvojného rozkladu, na suspenzi hydroxidu hořečnatého a suspenzi dihydrátu síranu vápenatého v mokřím klasifikátoru,

stupeň zpětného odvádění suspenze hydroxidu hořečnatého, oddělené v oddělovacím stupni, do desulfuračního stupně, a

sedimentační a separační stupeň pro oddělování dihydrátu síranu vápenatého od suspenze dihydrátu síranu vápenatého

příčemž podstata tohoto postupu podle vynálezu spočívá

v tom, že :

- se bazické vápenaté sloučeniny, přidávané do procesu, získají kalcinací a loužením dolomitu,
- část suspenze hydroxidu hořečnatého ze stupně zpětného odvádění se odvádí k získání produktu, a
- kapalina nad usazeninou ze sedimentačního a separačního stupně se vrací do stupně podvojného rozkladu.

Ve výhodném provedení podle vynálezu je mezi oddělovacím stupněm a sedimentačním a separačním stupněm zařazen druhý oxidační stupeň, ve kterém se hydroxid hořečnatý, doprovázející suspenzi dihydrátu síranu vápenatého oddělenou v separačním stupni, převede na síran hořečnatý reakcí s kyselinou sírovou produkovanou oxidací zpracovávacího desulfuračního roztoku plynem obsahujícím kyslík.

Podle dalšího výhodného provedení podle vynálezu se ve druhém oxidačním stupni hydroxid hořečnatý převede na síran hořečnatý reakcí s kyselinou sírovou produkovanou v prvním oxidačním stupni místo oxidace zpracovávacího desulfuračního roztoku plynem obsahujícím kyslík.

První oxidační stupeň vynechá je možno ve výhodném provedení podle vynálezu vynechat.

Podle dalšího výhodného provedení podle vynálezu je mezi stupněm podvojného rozkladu a oddělovacím stupněm zařazen stupeň konverze vápenatých iontů, přičemž se do tohoto stupně ~~konverze vápenatých iontů~~ zavádí zpracovávací kapalina z desulfuračního stupně do směsné suspenze ze stupně rozkladu hořečnaté suroviny k převedení rozpuštěných vápenatých iontů na siřičitan vápenatý.

Cílem uvedeného vynálezu bylo vyvinout postup desulfurace odpadních vypouštěných plynů, při kterém by byly vyřešeny výše uvedené problémy postupů podle dosavadního stavu techniky a odstraněny jejich nevýhody, dále při kterém by bylo možno zvýšit stupeň využití desulfuračního činidla na bázi hořčíku a zlepšit oddělování a shromažďování dihydrátu síranu vápenatého, a při kterém by bylo možno zabránit usazování a ulpívání usazenin v recirkulační části desulfuračního systému a ucpávání těchto částí vzniklými usazeninami.

Dalším cílem uvedeného vynálezu bylo vyvinout postup desulfurace vypouštěných odpadních plynů, při kterém není zapotřebí použít dodatečného přívodu desulfuračního činidla na bázi hořečnaté suroviny do desulfuračního stupně jako kompenzace za ztrátovou hořečnatou surovinu, a při kterém by druhotně byla produkována suspenze obsahující hydroxid hořečnatý, přičemž by těchto výhod bylo dosaženo ještě navíc k výhodám výše uvedeným.

Podle uvedeného vynálezu byly intenzivním způsobem hledány způsoby jak dosáhnout výše uvedeného prvního cíle, přičemž výsledkem bylo nalezení nového postupu podle uvedeného vynálezu, při jehož provádění se dosáhne vyššího poměru využití desulfuračního činidla na bázi hořečnaté suroviny v porovnání s běžnými metodami podle dosavadního stavu techniky, podle kterého se vodný roztok obsahující siřičitan hořečnatý, oddělený od dihydrátu síranu vápenatého, přímo vrací do desulfuračního stupně.

Podle tohoto postupu podle uvedeného vynálezu se provádí následující stupně :

suspenze sestávající z hrubých částic tvořenými dihydrátem síranu vápenatého jako hlavní složkou a podílem hydroxidu hořečnatého, která byla oddělena v mokřém klasifikátoru v separačním stupni, se zavádí do odděleného stupně,

v další fázi reaguje hydroxid hořečnatý obsažený v této suspenzi hrubých částic obsahující dihydrát síranu vápenatého s vodným roztokem obsahujícím síran hořečnatý a kyselinu sírovou, který se získá oxidací desulfurační zpracovávací kapaliny vzduchem nebo podobným jiným činidlem, čímž vznikne síran hořečnatý (rozpuštěnost této látky je 26,7 gramů/100 gramů vodného roztoku), který má o mnoho větší rozpustnost v porovnání se siřičitanem hořečnatým (rozpuštěnost této látky je 0,646 gramu/100 gramů vodného roztoku), čímž se usnadní oddělování dihydrátu síranu vápenatého, který je částečně rozpustný ve vodě,

takto získaný vodný roztok síranu hořečnatého, oddělený od dihydrátu síranu vápenatého, se vrací zpět do zásobníku na provedení podvojně reakce, čímž se tato složka převede na hydroxid hořečnatý,

a takto získaný výsledný roztok hydroxidu hořečnatého se odvádí do desulfuračního stupně, a tímto způsobem se zvýší stupeň opětovného využití desulfuračního činidla na bázi hořečnaté suroviny v porovnání s postupy podle dosavadního stavu techniky, při kterých se přímo využívá vodný roztok siřičitanu hořečnatého získaný v oddělovacím stupni, ve kterém se odděluje dihydrát síranu vápenatého.

Kromě toho bylo podle uvedeného vynálezu zjištěno, že stopové množství vápenatých iontů, které cirkuluje tímto systémem, je možno odstranit z tohoto systému způsobem, při kterém se část desulfurační zpracovávací kapaliny obsahující siřičitan hořečnatý a hydrogensířičitan hořečnatý jako

hlavní složky zavádí do směsné suspenze obsahující dihydrát síranu vápenatého a hydroxid hořečnatý, produkováný ve stupni na podvojný rozklad, k převedení stopových množství siřičitanu vápenatého, přičemž potom se oddělí suspenze jemných částic obsahující hlavně hydroxid hořečnatý od suspenze hrubých částic obsahující dihydrát síranu vápenatého a siřičitan vápenatý v mokřém klasifikátoru.

Podle uvedeného vynálezu bylo intenzivně zkoumáno, jak dosáhnout výše uvedeného druhého cíle uvedeného vynálezu, přičemž výsledkem je postup podle uvedeného vynálezu, podle které^{ho} není zapotřebí použít dodatečného přídatku desulfuračního činidla na bázi hořečnaté suroviny, který by byl přidáván do desulfuračního stupně, s výjimkou fáze zahájení desulfuračního stupně, přičemž při tomto postupu se navíc vyrobí hydroxid hořečnatý. Tento postup tedy spočívá v tom, že se :

použije bazických sloučenin, získaných kalcinací a loužením dolomitu místo hydroxidu vápenatého, páleného vápna ~~(nehašeného vápna nebo~~ oxidu vápenatého) nebo podobného jiného materiálu, přičemž tento materiál se používá ve fázi podvojného rozkladu vodného roztoku síranu hořečnatého, který se získá v oxidačním stupni běžným způsobem,

suspenze získaná po provedení výše uvedené podvojně reakce se reguluje takovým způsobem, aby bylo v této suspenzi obsaženo větší množství hydroxidu hořečnatého než je množství molů oxidu siřičitého, který má být absorbován v desulfuračním stupni, přičemž množství dihydrátu síranu vápenatého se reguluje tak, aby bylo v podstatě ekvimolární ve vztahu k absorbovanému oxidu siřičitému,

tato suspenze se rozděluje na suspenzi hydroxidu hořečnatého a na suspenzi dihydrátu síranu vápenatého

v mokrém klasifikátoru,

část suspenze hydroxidu hořečnatého, ve které je v podstatě ekvimolární množství hydroxidu hořečnatého vzhledem k oxidu siřičitému, se vrací zpět do desulfuračního stupně, takže je možno provést absorpci oxidu siřičitého,

a zbývající část suspenze obsahující hydroxid hořečnatý se odvádí jako vedlejší produkt ze systému.

Kromě toho bylo podle uvedeného vynálezu zjištěno, že poměr využití desulfuračního činidla na bázi hořčíku je vyšší, než je tomu u běžných metod podle dosavadního stavu techniky, při jejichž provádění se vodný roztok siřičitanu hořečnatého, oddělený od dihydrátu síranu vápenatého, přímo zavádí zpět do desulfuračního stupně. Podle tohoto výše uvedeného nového postupu podle uvedeného vynálezu se provádí následující stupně :

suspenze sestávající z hrubých částic^{ch} tvořenými dihydrátem síranu vápenatého jako hlavní složkou a podílem hydroxidu hořečnatého, která byla oddělena v mokrém klasifikátoru v separačním stupni, se zavádí do odděleného stupně,

v další fázi reaguje hydroxid hořečnatý obsažený v této suspenzi hrubých částic obsahující dihydrát síranu vápenatého s vodným roztokem obsahujícím síran hořečnatý a kyselinu sírovou, který se získá oxidací desulfurační zpracovávací kapaliny vzduchem nebo podobným ~~jiným~~ činidlem, čímž vznikne síran hořečnatý (rozpustnost této látky je 26,7 gramů/100 gramů vodného roztoku), který má o mnoho větší rozpustnost v porovnání se siřičitanem hořečnatým (rozpustnost této látky je 0,646 gramu/100 gramů vodného roztoku), čímž se usnadní oddělování dihydrátu síranu vápenatého, který je částečně rozpustný ve vodě,

takto získaný vodný roztok síranu hořečnatého,

oddělený od dihydrátu síranu vápenatého, se vrací zpět do zásobníku na provedení podvojně reakce, čímž se tato složka převede na hydroxid hořečnatý,

a takto získaný výsledný roztok hydroxidu hořečnatého se odvádí do desulfuračního stupně.

Kromě toho bylo podle uvedeného vynálezu rovněž zjištěno, že jestliže se použije při reakci, při které probíhá podvojný rozklad, bazická surovina, která se získá kalcinací a loužením dolomitu, potom je možno stopové množství vápenatých iontů, které cirkuluje tímto systémem, odstranit z tohoto systému další alternativní metodou, jejíž podstata spočívá v tom, že část desulfurační zpracovávací kapaliny obsahující siřičitan hořečnatý a hydrogensířičitan hořečnatý jako hlavní složky se zavádí do směsné suspenze obsahující dihydrát síranu vápenatého a hydroxid hořečnatý, podrobené zpracování ve stupni na podvojný rozklad, k převedení stopového množství rozpuštěných vápenatých iontů přítomných v cirkulačním roztoku na siřičitan vápenatý, přičemž potom se oddělí suspenze jemných částic obsahující hlavně hydroxid hořečnatý od suspenze hrubých částic obsahující dihydrát síranu vápenatého a siřičitan vápenatý v mokřém klasifikátoru.

Výše uvedeným desulfuračním činidlem na bázi hořčíku, které je možno použít při provádění postupu podle uvedeného vynálezu, je bazická hořečnatá surovina, ve které je hlavní složkou oxid hořečnatý nebo hydroxid hořečnatý. Touto sloučeninou může být hydroxid hořečnatý získaný ~~z hořčíku~~ z mořské vody jako surový materiál nebo oxid hořečnatý získaný kalcinací magnezitové rudy nebo hydroxid hořečnatý získaný loužením oxidu hořečnatého.

Uvedeným desulfuračním stupněm je zpracovávací stupeň, ve kterém se do kontaktu uvádí vypouštěný odpadní plyn obsahující oxidy síry s vodným roztokem obsahujícím ~~výše~~ uvedené desulfurační činidlo na bázi hořčíku, přičemž zde nastává absorpce těchto oxidů síry v uvedeném vodném roztoku. Zařízení k provádění tohoto desulfuračního stupně představuje věžová kolona, která má vnitřní uspořádání vhodné k provedení účinného kontaktu plyn-kapalina, přičemž ~~častokrát se používá takový typ, ve kterém~~ se vodný roztok rozstříkuje pomocí trysek do plynu a tento plyn proudí v protiproudém směru nebo v paralelním směru vzhledem k proudu kapaliny. Kromě toho je třeba uvést, že ke zvýšení účinnosti kontaktu plyn-kapalina se ve vnitřním prostoru ~~uvedené věžové kolony upravují různé náplně, patra a podobné jiné prostředky.~~

Zpracovávací kapalinou používanou k provedení desulfuračního stupně je vodný roztok, ve kterém jsou vzájemně ^{ve}promíchány síran hořečnatý, hydrogensířičitan hořečnatý a siřičitan hořečnatý, a které byly získány reakcí vodného roztoku desulfuračního činidla na bázi hořčíku s oxidy síry.

Teplota používaně v tomto desulfuračním stupni je obvykle 80 °C nebo nižší, ve výhodném provedení podle vynálezu teplota 60 °C nebo nižší, přičemž hodnota pH se pohybuje v rozmezí od 5,0 do 7,5, ve výhodném provedení v rozmezí od 5,5 do 7,0.

Při provádění desulfuračního stupně je rozpustnost siřičitanu hořečnatého ve vodě malá, takže vzhledem k tomuto faktu se za účelem zabránění vysrážení této látky provádí oxidace této látky vháněním plynu nebo podobného jiného

vzduchu

činidla do kapaliny v desulfuračním stupni, čímž vzniká síran hořečnatý, který má vysokou rozpustnost ve vodě a současně se kontroluje koncentrace siřičitanu hořečnatého na nižší úrovni než je určitá hodnota. V jiné variantě tohoto postupu se místo vhánění vzduchu do kapaliny v desulfuračním stupni koncentrace siřičitanu hořečnatého kontroluje na požadované úrovni zaváděním části zpracovávací kapaliny získané v oxidačním stupni, který bude popisován dále, do zpracovávací kapaliny v desulfuračním stupni.

Při provádění uvedeného oxidačního stupně se obvykle používá reaktor tankového typu, aby bylo možno v tomto reaktoru siřičitan hořečnatý a hydrogensiřičitan hořečnatý, které vznikly při reakci desulfuračního činidla na bázi hořčíku s oxidy síry v desulfurační věžové koloně, oxidovat plynem obsahujícím kyslík za vzniku síranu hořečnatého a kyseliny sírové. Obecně je možno uvést, že koncentrace tohoto síranu hořečnatého se pohybuje v rozmezí od 3 % hmotnostních do 10 % hmotnostních, a hodnota pH se pohybuje v rozmezí od 2 do 3. Při provádění tohoto oxidačního stupně je možno provádět promíchávání a smíchávání jednotlivých složek.

Pokud se týče použitého plynu obsahujícího kyslík, jiného než je kyslík, potom je třeba uvést, že se na typ a druh tohoto plynu nekladou žádná zvláštní omezení, s tou podmínkou, že je tento plyn inertní vzhledem ke zpracovávací kapalině v desulfuračním stupni. V obvyklém provedení se používá vzduchu. Při provádění postupu podle vynálezu se používají jeden nebo dva oxidační stupně, přičemž rozdíl mezi těmito oxidačními stupni bude popsán v dále uvedeném textu.

Stupeň, ve kterém se provádí podvojný rozklad neboli podvojná výměnná reakce, představuje v principu stupeň, ve kterém se síran hořečnatý, vzniklý v oxidačním stupni, uvádí do reakce s hydroxidem vápenatým k provedení podvojného rozkladu ~~neboli podvojně-výměnné reakce~~, při kterém vzniká hydroxid hořečnatý a dihydrát síranu vápenatého, a tímto způsobem se dosáhne zpětného získání výše uvedeného desulfuračního činidla na bázi hořčíku ze síranu hořečnatého.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se jako zdroje vápníku pro provedení podvojn^{ho} rozklad^uové reakce používá bazických sloučenin, které je možno získat kalcinací a vodným zpracováním dolomitu.

Dolomit obsahuje jako hlavní složku uhličitan hořečnatovápenatý $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Tato slož^{ka}~~ka~~ obsahuje 45,7 % hmotnostního uhličitanu vápenatého a 54,3 % hmotnostního uhličitanu hořečnatého, vyjádřeno v teoretických hodnotách, avšak jeho složení závisí na místě výskytu. Pro účely uvedeného vynálezu je možno použít jakéhokoli dolomitu. Při kalcinování tohoto dolomitu při teplotách v rozmezí od 900 do 1000 °C se dolomit převede na téměř ekvimolární směs oxidu vápenatého (CaO) a oxidu hořečnatého (MgO), přičemž jestliže tato směs potom reaguje s vodou, kdy se provádí loužení, potom se získá suspenze bazických sloučenin obsahující směs hydroxidu vápenatého $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ a hydroxidu hořečnatého $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$.

Při provádění stupně podvojného rozkladu se obvykle používá reaktor tankového typu, přičemž se postupuje tak, že se výše uvedená suspenze bazických sloučenin přidá do vodného roztoku síranu hořečnatého a kyseliny sírové, který

se získá při provádění oxidačního stupně, načež následuje promíchávání a mísení uvedených složek. Nejdříve zreaguje kyselina sírová s uvedenými bazickými sloučeninami za vzniku dihydrátu síranu vápenatého, načež po spotřebování kyseliny sírové při provádění této reakce potom síran hořečnatý zreaguje s hydroxidem vápenatým obsaženým v těchto bazických sloučeninách na vzniku dihydrátu síranu vápenatého a hydroxidu hořečnatého. Množství uvedené suspenze bazických sloučenin, které se přidává do uvedeného vodného roztoku síranu hořečnatého a kyseliny sírové, se upravuje takovým způsobem aby počet molů hydroxidu vápenatého v této suspenzi byl stejný jako je celkový počet molů kyseliny sírové a síranu hořečnatého v tomto roztoku, podrobenému zpracování v oxidačním stupni. Vzhledem k tomu, že celkový počet molů kyseliny sírové a síranu hořečnatého je v podstatě stejný jako počet molů oxidu siřičitého SO_2 , který je absorbovaný vodným roztokem obsahujícím uvedenou desulfurační činidlo při provádění desulfuračního stupně, umožňuje podvojná rozkladová reakce výrobu ekvimolárního množství dihydrátu síranu vápenatého vzhledem k počtu molů absorbovaného oxidu siřičitého SO_2 , přičemž hydroxid hořečnatý obsažený v přidávané suspenzi bazických sloučenin zůstává případně nezreagován.

Při provádění uvedené reakce je reakční teplota $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo nižší, ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo nižší. Při kontrolovaném teplotním režimu může takto produkovaný dihydrát síranu vápenatého obecně řečeno vytvořit hrubé částice, jejichž průměrná velikost částic je pokud se týče průměru (hlavní osa) $70\text{ }\mu\text{m}$ nebo větší, obvykle je tento průměr $200\text{ }\mu\text{m}$ nebo menší. Na druhé straně je třeba uvést, že hydroxid hořečnatý vytváří malé drobné částice, jejichž průměrná velikost je pokud se týče průměru, $1\text{ }\mu\text{m}$ nebo

menší, přičemž obvykle je tento průměr asi 0,3 až asi 1 μm . Tyto částice navzájem ulpívají, takže jejich velikost je obvykle v rozmezí od asi 10 do asi 20 μm .

Koncentrace suspenze obsahující bazickou sloučeninu se upravuje tak, aby hodnota pH tohoto roztoku při provádění stupně podvojného rozkladu byla asi 11, což je nejvýhodnější z toho hlediska, že průměr částice tohoto dihydrátu síranu vápenatého se může zvětšit.

Stupeň konverze vápenatých iontů je možno provést běžným způsobem, přičemž se obvykle používá reaktor tankového typu. Podle tohoto postupu se rozpustí dihydrát síranu vápenatého (rozpustnost = 0,208 gramu síranu vápenatého na 100 gramů vodného roztoku) ve vodě a tímto způsobem se dosáhne rozpuštění asi 0,06 % hmotnostního vápenatých iontů. Tyto vápenaté ionty se smísí s hydrogensířičitanem hořečnatým ve zpracovávací kapalině z desulfuračního stupně za míchání, čímž vznikne ve vodě nerozpustný sířičitan vápenatý (rozpustnost = 0,0051 gramu sířičitanu vápenatého na 100 gramů vodného roztoku). V důsledku toho množství vápenatých iontů ve vodě poklesne na asi 0,002 % hmotnostního, což je 1/30 přibližné koncentrace 0,06 % hmotnostního. Jestliže je hodnota pH 6 nebo nižší, potom hydrogensířičitan hořečnatý reaguje nejenom s rozpuštěnými vápenatými ionty, ale rovněž se současně přítomným hydroxidem hořečnatým. Z tohoto důvodu se pH udržuje na hodnotě 6 nebo na hodnotě vyšší, ve výhodném provedení na hodnotě v rozmezí od 6 do 11. Reakční teplota je 80 °C nebo nižší, ve výhodném provedení je tato teplota 60 °C nebo nižší.

Po provedení stupně konverze vápenatých iontů se ~~roztok~~-(suspenze) obsahující hydroxid hořečnatý, dihydrát síranu vápenatého a siřičitan vápenatý rozdělí na suspenzi obsahující jemné částice sestávající hlavně z hydroxidu hořečnatého a na suspenzi obsahující hrubé částice obsahující hlavně dihydrát síranu vápenatého, což se provádí v mokřém klasifikátoru ve stupni oddělování. Jako příklad mokřého klasifikátoru, kterého je možno v tomto případě použít, je možno uvést mokřý cyklon, odstředivý usazovák a podobné jiné klasifikátory, přičemž zejména výhodné je použití mokřého cyklonu.

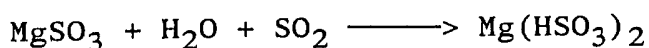
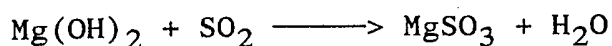
Suspenze jemných částic obsahuje více molů hydroxidu hořečnatého než je počet molů oxidu siřičitého SO_2 , který má být absorbován v desulfuračním stupni, takže se suspenze obsahující hydroxid hořečnatý v množství v podstatě odpovídajícímu množství oxidu siřičitého SO_2 , který má být absorbován v tomto desulfuračním stupni, zpětně zavádí jako desulfurační činidlo do desulfuračního stupně. Zbývající podíl tohoto hydroxidu hořečnatého se zkoncentruje v oddělovacím stupni, který bude ještě popsán dále, čímž se získá koncentrovaná suspenze hydroxidu hořečnatého, která se odebírá jako vedlejší produkt z tohoto systému a využívá se potom k jinému účelu.

Suspenze hrubých částic hlavně obsahuje dihydrát síranu vápenatého, přičemž současně obsahuje 10 % až asi 30 % hmotnostních hydroxidu hořečnatého. Tato suspenze tvořená hrubými částicemi se zavádí do oxidačního stupně. V případě, že se používá pouze jednoho oxidačního stupně, ~~potom se tato suspenze hrubých částic zavádí do tohoto oxidačního stupně, ovšem v případě, že se používají dva~~ oxidační stupně, potom se zavádí do libovolného z těchto

dvou oxidačních stupňů. Současně přítomný hydroxid hořečnatý se smísí s vodným roztokem obsahujícím síran hořečnatý a kyselinu sírovou, který vznikne oxidací zpracovávacího desulfuračního roztoku plynem obsahujícím kyslík, jako je například vzduch, k provedení reakce, při které vzniká síran hořečnatý.

Tuto suspenzi, obsahující hrubé částice je možno zavést do dalšího oxidačního stupně, ve kterém se tato suspenze smísí s vodnou směsí obsahující síran hořečnatý a kyselinu sírovou, která se získá v oxidačním stupni. Při tomto postupu se dosáhne stejného výsledku a účinku jako ve výše uvedeném případě, ve kterém se suspenze obsahující hrubé částice zpracovává v jediném oxidačním stupni. K tomuto provedení je třeba uvést, že rovněž spadá do rozsahu řešení podle uvedeného vynálezu.

Po oddělení od dihydrátu síranu vápenatého ve stupni sedimentace/separace se síran hořečnatý zavádí zpět do stupně podvojného rozkladu, kde se tento síran hořečnatý při provedení podvojně výměny převede na hydroxid hořečnatý, potom se zavádí zpět do desulfuračního stupně a nakonec se zde opětovně využije. Při provádění postupu v tomto desulfuračním stupni absorbuje 1 mol hydroxidu hořečnatého 1 mol plynného oxidu siřičitého a takto produkováný siřičitan hořečnatý dále absorbuje 1 mol plynného oxidu siřičitého, což je možno ilustrovat následujícími reakčními rovnicemi :



Z výše uvedeného je patrné, že rovněž při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se téměř veškerý podíl síranu hořečnatého, oddělený ve stupni sedimentace/separace, převede na hydroxid hořečnatý, jehož absorpční schopnost pokud se týče plynného oxidu siřičitého je dvakrát tak velká jako je tomu u siřičitanu hořečnatého, a tento hydroxid hořečnatý se potom zavádí do desulfuračního stupně. Z tohoto důvodu je poměr využití desulfuračního činidla na bázi hořčíku vyšší v porovnání s běžně používanými postupy podle dosavadního stavu techniky, při kterých se vodný roztok siřičitanu hořečnatého, který byl oddělen ve stupni sedimentace/separace, zavádí zpět přímo do desulfuračního stupně.

Kromě toho je nutno uvést, že při provádění běžných postupů podle dosavadního stavu techniky se ve zpracovávací kapalině v desulfuračním stupni síran hořečnatý obvykle rozpouští v množství větším, než je množství siřičitanu hořečnatého. Z výše uvedeného vyplývá, že tento vodný roztok siřičitanu hořečnatého, který se oddělí ve stupni sedimentace/separace rovněž obsahuje síran hořečnatý, přičemž tento roztok se zavádí zpět do desulfuračního stupně aniž by byl síran hořečnatý převeden na hydroxid hořečnatý. Vzhledem k této skutečnosti je zřejmé, že stupeň využití desulfuračního činidla při provádění postupu podle uvedeného vynálezu je daleko lepší.

Dihydrát síranu vápenatého, který byl oddělen ve stupni sedimentace/separace, je možno využít pro nejrůznější účely, jako je například výroba cementů a sádrokartonových stěn, nebo obvyklým účelům běžným podle dosavadního stavu techniky.

Výše uvedený "zbývající podíl suspenze hydroxidu hořečnatého", který je odebírán ze systému, se podrobí zkoncentrování v oddělovacím stupni, přičemž toto zkoncentrování se provádí v sedimentačním oddělovacím zařízení nebo v podobném jiném zařízení, přičemž v tomto stupni se uvedená suspenze zkoncentruje na asi 35 % hmotnostních, což odpovídá koncentraci obvykle se vyskytující suspenze hydroxidu hořečnatého na běžném trhu. Voda oddělená v tomto stupni se zpětně zavádí do desulfuračního stupně, čímž se zamezí odvádění vody ze uvedeného systému.

Při provádění tohoto postupu podle uvedeného se dihydrát síranu vápenatého, který byl oddělen v mokřém klasifikátoru, zpracovává vodným roztokem obsahujícím síran hořečnatý a kyselinu sírovou, který se připraví v oxidačním stupni, přičemž hydroxid hořečnatý, který je současně přítomen s dihydrátem síranu vápenatého, se převede na ve vodě rozpustný síran hořečnatý. Vzhledem k výše uvedenému je ve stupni sedimentace/separace účinnost oddělení dihydrátu síranu vápenatého od síranu hořečnatého vysoká, takže je možno účinným způsobem opětně využít desulfuračního činidla na bázi hořčíku, přičemž je rovněž vysoký i výtěžek dihydrátu síranu vápenatého. Kromě toho je nutno poznamenat, že téměř veškerý podíl síranu hořečnatého je možno převést na hydroxid hořečnatý, který má vysokou absorpční schopnost pokud se týče plynného oxidu siřičitého, a tento hydroxid hořečnatý je možno zavést zpět do desulfuračního stupně. Tímto způsobem se dosáhne toho, že stupeň využití uvedeného desulfuračního činidla na bázi hořčíku je vysoký v porovnání s případem, kdy se regeneruje směsný vodný roztok obsahující siřičitan hořečnatý a síran hořečnatý a tato směs se potom zavádí do desulfuračního stupně.

Kromě toho je třeba uvést, že v případě, kdy se desulfurační zpracovávací kapalina zavádí do roztoku vzniklého ve stupni podvojného rozkladu, potom rozpuštěné vápenaté ionty reagují se siřičitanovými ionty obsaženými v této zpracovávací kapalině za vzniku ve vodě nerozpustného siřičitanu vápenatého, přičemž takto vzniklý siřičitan vápenatý se odstraňuje z tohoto systému v oddělovacím stupni za použití mokrého klasifikátoru a zpracování ve stupni sedimentace/separace. Výsledkem tohoto postupu podle uvedeného vynálezu je to, že je možno zabránit ulpívání usazenin v tomto systému a ucpávání cirkulačních čerpadel a potrubí v důsledku vysrážení siřičitanu vápenatého, který se tvoří reakcí stopových množství vápenatých iontů rozpuštěných ve vodě a cirkulujících v tomto systému společně s desulfurační zpracovávací kapalinou vznikající v desulfuračním stupni, jako je tomu u běžně prováděných postupů podle dosavadního stavu techniky, takže je možno při postupu podle vynálezu udržet hladký kontinuální průběh celé operace. Kromě toho při provádění stupně konverze vápenatých iontů se koncentrace částic, vzniklých ve stupni podvojného rozkladu, zředí zpracovávací kapalinou z desulfuračního stupně a tímto způsobem se zvýší účinnost následně prováděného oddělování prováděného v mokrému klasifikátoru nebo podobném jiném zařízení v porovnání s běžnými postupy podle dosavadního stavu techniky.

Kromě toho je nutno uvést, že při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se bazické sloučeniny, které se získají kalcinací dolomitu a zpracováním takto získaných produktů vodou, použijí ve stupni podvojného rozkladu a tímto způsobem je možno navíc získat koncentrovanou suspenzi hydroxidu hořečnatého.

Příklady provedení vynálezu

Postup desulfurace odpadních vypouštěných plynů podle uvedeného vynálezu bude v dalším blíže vysvětlen s pomocí konkrétních příkladů provedení a s pomocí přiložených obrázků, přičemž je ovšem nutno podotknout, že tato provedení a vyobrazení nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu a jsou pouze ilustrativní.

Na přiložených obrázcích č. 1 až 3 jsou schematicky ilustrována konkrétní provedení zařízení používaná při provádění postupu podle uvedeného vynálezu, a

na obr. 4 je schematicky znázorněno provedení zařízení používané k provedení desulfuračního postupu podle dosavadního stavu techniky.

Popis jednotlivých obrázků bude proveden současně s popisem postupů podle jednotlivých příkladů.

P ř í k l a d 1

Postup podle tohoto příkladu byl prováděn tak, že bylo použito dvou oxidačních stupňů. Na obr. 1 je znázorněno schéma zařízení, kterého je možno použít k provádění postupu desulfurace vypouštěných odpadních plynů podle tohoto příkladu. Na tomto obrázku je znázorněna desulfurační věžová kolona 1, ve které je směrem dolů veden proud zpracovávací kapaliny obsahující desulfurační činidlo na bázi hořčíku, tento proud je rozptylován v sestupném směru z horního konce této věžové kolony a tato zpracovávací kapalina se přivádí do kontaktu typu plyn-kapalina s vypouštěným odpadním plynem přiváděným přívodem G1, přičemž tento plyn obsahuje oxidy

síry a do uvedené věžové kolony se přivádí ze spodního konce této věžové kolony. Tímto způsobem se oxidy síry absorbují a vážou se v uvedené zpracovávací kapalině v důsledku prováděné desulfurační reakce jako siřičitan hořečnatý, a zpracovaný plyn, ze kterého byly odstraněny oxidy síry, se odvádí z této věžové kolony odtahem G2 a vystupují z této věžové kolony z horního konce.

Odpadní vypouštěný plyn zaváděný do desulfurační věžové kolony má vysokou teplotu, takže z tohoto důvodu je nutno jej chladit rozprašováním vody do tohoto plynu, což se provádí pomocí trysek. Průtočné množství tohoto odpadního vypouštěného plynu je $100 \text{ Nm}^3/\text{hodinu}$ a koncentrace oxidu siřičitého SO_2 je 1000 ppm.

Zpracovávací kapaliny^a, která proudí směrem dolů do dolní části uvedené desulfurační věžové kolony 1, to znamená desulfurační kapalina s absorbovanými oxidy síry, se vede společně s recirkulovaným, zpracovaným a znovu získaným desulfuračním činidlem do horní části této kolony prostřednictvím čerpadla P1 a potrubí L1, přičemž tato zpracovávací kapalina kontinuálním způsobem cirkuluje touto desulfurační kolonou 1 za současného opakování výše uvedeného cyklu. Koncentrace solí se v této zpracovávací kapalině upravuje na 7,50 % hmotnostního, vztaženo na obsah síranu hořečnatého, přičemž celková koncentrace siřičitanu hořečnatého a hydrogensiřičitanu hořečnatého se upravuje na hodnotu 1,50 % hmotnostního, vztaženo na obsah síranu hořečnatého, a hodnota pH se upravuje na 6,2 až 6,4. Výsledkem tohoto procesu je možnost udržení desulfuračního poměru v každém příkladu na hodnotě 95 %.

Zpracovávací kapalina vzniklá při provádění tohoto desulfuračního stupně se potom zavádí nejdříve do oxidačního tanku 2 za pomoci čerpadla P2 a potrubí L2, kde se podrobuje oxidaci vzduchem, čímž se získá vodný roztok obsahující síran hořečnatý a kyselinu sírovou.

Takto připravený vodný roztok obsahující síran hořečnatý a kyselinu sírovou se potom zavádí do tanku 3 na provedení podvojného rozkladu, ~~neboli podvojně-výměnné reakce~~, do kterého se přivádí potrubím L3. Kromě toho se do tohoto tanku 3 k provádění podvojného rozkladu přivádí vodný roztok obsahující síran hořečnatý, který byl oddělen v oddělovacím zásobníku, jehož činnost bude blíže popsána v dalším textu, a dále se do tohoto tanku přivádí vodná suspenze obsahující asi 30 % hmotnostních jak hydroxidu hořečnatého tak hydroxidu vápenatého, která se přivádí prostřednictvím potrubí L8 ze zásobního tanku 4' (který je v tomto textu označován jako "tank na přípravu bazické suroviny na bázi dolomitu"), ve kterém se uchovává suspenze bazické látky získaná kalcinací a loužením dolomitu. V následné fázi se potom tyto složky promísí a míchají míchadlem za účelem zreagování síranu hořečnatého a kyseliny sírové s hydroxidem vápenatým, čímž vzniknou pevné částice dihydrátu síranu vápenatého a hydroxidu hořečnatého. Reakční teplota je 50 °C. V této souvislosti je třeba uvést, že uhličitán vápenatý CaCO_3 a uhličitán hořečnatý MgCO_3 přítomné v použitém dolomitu jsou v tomto materiálu v podstatě v ekvimolárním poměru.

Takto získaná vodná suspenze obsahující dva druhy pevných částic se v dalším postupu zavádí do tanku 5 na konverzi vápenatých iontů, do kterého se přivádí tato suspenze potrubím L4, a v tomto tanku se ~~uvedená~~ vodná

suspenze stejnoměrně promísí a promíchává s částí zpracovávací kapaliny z desulfuračního stupně pro absorbování oxidů síry, která je do tohoto tanku přiváděna z desulfurační věžové kolony 1 prostřednictvím čerpadla P3 a potrubím L5, takže ~~tímto způsobem~~ dochází k reakci vápenatých iontů, které jsou rozpuštěny ve vodě, hlavně se siřičitanem hořečnatým a s hydrogensiřičitanem hořečnatým, ~~které jsou obsaženy ve výše uvedené zpracovávací kapalině,~~ za vzniku sraženiny ve vodě nerozpustného siřičitanu vápenatého.

V další fázi tohoto postupu se vodná suspenze obsahující uvedené pevné částice dihydrátu síranu vápenatého, hydroxid hořečnatý a siřičitan vápenatý přivádí do mokrého klasifikátoru 6 pomocí čerpadla P4, přičemž v tomto mokřém klasifikátoru se vodná suspenze rozděluje na suspenzi jemných částic, která hlavně obsahuje hydroxid hořečnatý, a na suspenzi hrubých částic, která obsahuje dihydrát síranu vápenatého, siřičitan vápenatý a určitý podíl hydroxidu hořečnatého.

Suspenze jemných částic, která hlavně obsahuje hydroxid hořečnatý, se rozděluje na dva podíly. Jeden podíl představuje suspenze obsahující hydroxid hořečnatý, přičemž tento podíl odpovídá množství oxidu siřičitého SO_2 , které má být absorbováno v desulfuračním stupni, a tato suspenze se vrací zpět do desulfurační věžové kolony za pomoci potrubí L6. Druhý podíl suspenze hydroxidu hořečnatého se zavádí do tanku 9 na koncentrování a oddělování suspenze hydroxidu hořečnatého, přičemž do tohoto tanku se uvedený druhý podíl suspenze hydroxidu hořečnatého přivádí potrubím L11 a v tomto tanku se ~~tato~~ suspenze zkoncentrovává na ~~suspenzi~~ koncentraci 35 % hmotnostních a potom se odvádí z tohoto

systemu prostřednictvím potrubí L13. Oddělená voda se potom z tohoto tanku odvádí prostřednictvím potrubí L12 do předchozích stupňů.

Suspenze hrubých částic hlavně obsahuje dihydrát síranu vápenatého, přičemž tato suspenze se přivádí do druhého oxidačního tanku 7, do kterého se přivádí vzduch, a současně se tato suspenze hrubých částic promíchává míchadlem s částí zpracovávací kapaliny přiváděné z desulfuračního stupně pro absorpci sloučenin síry přiváděné do tohoto tanku z věžové kolony 1 na provádění desulfurace prostřednictvím čerpadla P3 a potrubí L5, čímž se dosáhne toho, že hydroxid hořečnatý, který je současně přítomen s dihydrátem síranu vápenatého, zreaguje s kyselinou sírovou získanou oxidací hydrogensířičitanu hořečnatého a převede se na ve vodě rozpustný síran hořečnatý.

Tento roztok obsahující síran hořečnatý se potom odvádí do sedimentačního tanku 8 společně s dihydrátem síranu vápenatého, dispergovaným v tomto roztoku a nepodílejícím se na této výše uvedené reakci. V tomto sedimentačním tanku se tento roztok rozděluje na dihydrát síranu vápenatého a roztok obsahující síran hořečnatý. V další fázi tohoto postupu se dihydrát síranu vápenatého shromažďovaný ve spodní části tohoto tanku odvádí ze systému prostřednictvím potrubí L9, přičemž roztok obsahující síran hořečnatý, který je obsažen v horní části tohoto tanku, se odvádí zpět do tanku 3 k provedení podvojného rozkladu prostřednictvím potrubí 7.

Výsledky postupu prováděného v tomto zařízení k provádění postupu podle ~~uvedeného~~ vynálezu jsou uvedeny

v následující tabulce č. 1. V této tabulce znamenají Mg (mol/hodinu) a Ca (mol/hodinu) množství hořčíku a vápníku v molech za hodinu, vyjádřená jako síran hořečnatý a dihydrát síranu vápenatého, která jsou přítomna v odpovídajících potrubích označených příslušnými vztahovými značkami. Kromě toho Mg v každém z potrubí L2, L5, L6, L9, L10 a L13 představuje celkový počet molů hydroxidu hořečnatého, síranu hořečnatého, siřičitanu hořečnatého a hydrogensířičitanu hořečnatého. Symbol Ca v každém z potrubí L8 a L9 představuje počet molů hydroxidu vápenatého a dihydrátu síranu vápenatého. Symbol Ca (L9) představuje množství (mol/hodinu) dihydrátu síranu vápenatého v potrubí L9. Hodnoty týkající se jak bilance Mg tak bilance Ca představují dobré výsledky tohoto postupu.

Konverze $\text{Mg}(\text{OH})_2$ představuje poměr mezi hodnotou získanou odečtením průtokového množství hydroxidu hořečnatého v potrubí L8 od celkové hodnoty hydroxidu hořečnatého v potrubích L6 a L13 a hodnotou představující průtokové množství hydroxidu vápenatého v potrubí L8.

P ř í k l a d 2

Postup podle tohoto příkladu byl prováděn stejným způsobem jako postup v příkladu 1 s tím rozdílem, že do druhého oxidačního tanku nebyl přiváděn vzduch. Výsledky získané při provádění postupu podle tohoto příkladu jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 3

Postup podle tohoto příkladu byl prováděn stejným způsobem jako postup v příkladu 1 s tím rozdílem, že u tanku

na konverzi vápenatých iontů byl proveden obtok. Výsledky získané při provádění postupu podle tohoto příkladu jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 4

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byl použit pouze jeden oxidační tank, přičemž hrubá suspenze, která byla oddělena v mokřém klasifikátoru, byla zavedena do dalšího tanku, ve kterém byl podroben zpracování hydroxid hořečnatý, současně přítomný v této suspenzi hrubých částic, za pomoci síranu hořečnatého a kyseliny sírové, které se to ^{do} tohoto tanku přivádí z oxidačního tanku. Podmínky provádění tohoto postupu byly stejné jako v příkladu 1.

Na obr. 2 je znázorněno schéma zařízení, kterého je možno použít k provádění postupu desulfurace vypouštěných odpadních plynů podle tohoto příkladu. Toto ²zařízení, znázorněné na uvedeném obrázku, je stejné jako zařízení na obr. 1, s tím rozdílem, že tank 7', do kterého se zavádí suspenze hrubých částic oddělená v mokřém klasifikátoru, nepředstavuje oxidační tank, ale tank do kterého na rozdíl od předchozího postupu není ani přiváděn vzduch ani přiváděným roztokem není zpracovávací kapalina z desulfuračního stupně, ale zpracovávacím roztokem je vodný roztok obsahující síran hořečnatý a kyselinu sírovou, který se přivádí z oxidačního tanku 2, takže hydroxid hořečnatý, který je společně přítomen v suspenzi hrubých částic, obsahující dihydrát síranu vápenatého, se tímto způsobem převádí působením uvedeného vodného roztoku na ve vodě rozpustný síran hořečnatý. Vzhledem k tomu, že další části tohoto zařízení jsou stejné jako na obr. 1, bude další popis tohoto obrázku vynechán. Výsledky dosažené při provádění

postupu podle tohoto příkladu jsou uvedeny v následující tabulce č. 1.

P ř í k l a d 4

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byl použit pouze jeden oxidační stupeň, přičemž tento oxidační stupeň byl proveden v oxidačním tanku 7. Do tohoto oxidačního tanku byla rovněž přivedena zpracovávací kapalina z desulfuračního stupně, a kromě toho zde byla zpracovávána suspenze hrubých částic se současně přítomným podílem hydroxidu hořečnatého, která byla oddělena v mokřém klasifikátoru. Na obr. 3 je znázorněno schéma zařízení, kterého je možno použít k provádění postupu desulfurace vypouštěných odpadních plynů podle tohoto příkladu. Výsledky dosažené při provádění postupu podle tohoto příkladu jsou uvedeny v následující tabulce č. 1.

P o r o v n á v a c í p ř í k l a d 1

Při provádění postupu podle tohoto porovnávacího příkladu, který odpovídá provedení podle dosavadního stavu techniky, přičemž toto provedení je zobrazeno na obr. 4, se postupovalo stejným způsobem jako v příkladu 1 (stejně vztahové značky odpovídají provedení podle obr. 1 popsané v příkladu 1) s tím rozdílem, že bazickou sloučeninou zaváděnou do tanku na provedení podvojného rozkladu byl hydroxid vápenatý, přiváděný ze zásobního tanku 4 hydroxidu vápenatého, dále nebyl použit žádný tank na výměnu vápenatých iontů a do druhého oxidačního tanku nebyl zaváděn žádný vzduch, a z tohoto důvodu tento tank fungoval pouze jako mísící tank 7'', a dále kapalina nad usazeninou získaná v sedimentačním tanku nebyla zaváděna do tanku k provedení

podvojného rozkladu, ale přímo byla vracena zpět do desulfurační věžové kolony jako zpracovávací kapalina. Výsledky získané při provádění postupu podle tohoto příkladu jsou uvedeny v tabulce č. 1. V postupu podle tohoto provedení je počet molů hydroxidu hořečnatého, který je zpětně získáván a recirkulován při tomto postupu, menší než počet molů oxidu siřičitého absorbovaného v desulfurační věžové koloně, přičemž toto menší množství je vyrovnáváno přidavkem hydroxidu hořečnatého z pomocného tanku 10.

Při provádění výše uvedených desulfuračních postupů podle uvedeného vynálezu, jestliže podmínky zahrnující desulfurační poměr, desulfurační kapalinu a podobné další parametry, jsou stejné, je možno dosáhnout toho, že dihydrát síranu vápenatého je možno bezpečně oddělit a shromáždit v sedimentačním tanku 8, přičemž roztok obsahující síran hořečnatý, ze kterého byl odstraněn dihydrát síranu vápenatého, se přivede do tanku 3 k provedení podvojného rozkladu prostřednictvím potrubí L7, čímž se dosáhne konverze síranu hořečnatého na hydroxid hořečnatý v rozmezí od 0,871 do 0,941, což je hodnota vyšší než 0,840 dosažená při provádění porovnávacího příkladu, což znamená, že poměr využití desulfuračního činidla na bázi hořčíku je zvýšen. Kromě toho je třeba uvést, že vápenaté ionty, které cirkulují tímto systémem, je možno odstranit z tohoto systému v tanku 5 na konverzi vápenatých iontů, v dále zařazeném mokřém klasifikátoru 6, v sedimentačním tanku 8 a v podobných jiných jednotkách. Výsledkem těchto opatření je to, že nenastává ucpávání a tvorba usazenin v čerpadle P1 a v potrubí L1 jako výsledek vysrážení siřičitanu vápenatého a podobných jiných sloučenin, takže je možno udržet kontinuální hladký provoz tohoto systému po dlouhé časové intervaly.

T A B U L K A 1

Výsledky získané při provádění výše uvedených postupů

	Mg (mol/hodinu)				
	L2+L5	L6+L13	L8	L9	L10
Příklad 1	13,9	17,6	4,25	0,440	0,00
Příklad 2	13,9	17,8	4,25	0,340	0,00
Příklad 3	13,9	17,5	4,25	0,740	0,00
Příklad 4	13,9	17,4	4,25	0,540	0,00
Příklad 5	13,9	17,9	4,25	0,240	0,00
Porovnávací příklad 1	13,9	3,57	0,00	0,550	9,80

T A B U L K A 1 (II)

Výsledky získané při provádění výše uvedených postupů

	Mg(OH) ₂ (mol/h)		Konverze Mg(OH) ₂	Balance Mg
	L6	L13		
Příklad 1	4,24	3,80	0,894	0,994
Příklad 2	4,24	3,92	0,918	0,999
Příklad 3	4,24	3,76	0,824	1,005
Příklad 4	4,24	3,71	0,871	0,988
Příklad 5	4,24	4,01	0,941	0,999
Porovnávací příklad 1	3,57	0,00	0,840	1,001

$$\text{Konverze Mg(OH)}_2 = \text{Mg(OH)}_2 (L6+L13-L8) / \text{Ca}(L8)$$

$$\text{Mg balance} = \text{Mg}(L6+L9+L10+L13) / \text{Mg}(L2+L5+L8)$$

T A B U L K A 1 (III)

Výsledky získané při provádění výše uvedených postupů

	Ca (mol/h)		Balance Ca	Stav ucpání potrubí L1 a čerpadla P1
	L8	L9		
Příklad 1	4,25	4,23	0,995	bezproblémový provoz po dobu 2 let
Příklad 2	4,25	4,22	0,993	bezproblémový provoz po dobu 2 let
Příklad 3	4,25	4,10	0,965	ucpání po 6 měsících
Příklad 4	4,25	4,23	0,995	bezproblémový provoz po dobu 2 let
Příklad 5	4,25	4,21	0,991	bezproblémový provoz po dobu 2 let
Porovnávací příklad 1	4,25	4,09	0,962	ucpání po 6 měsících

$$\text{Bilance Ca} = \text{Ca(L9)}/\text{Ca(L8)}$$

$$\text{Ca(L8)} = \text{Mg(L8)}$$

Z výše uvedeného je zřejmé, že při provádění postupu desulfurace odpadních vypouštěných plynů podle uvedeného vynálezu je možno zlepšit oddělení a shromažďování dihydrátu síranu vápenatého a zlepšit poměr využití desulfuračního činidla na bázi hořčíku. Kromě toho je možno tímto způsobem zcela zabránit usazování zbytků v desulfurační věžové koloně, což způsobuje adhezi usazenin a ucpávání recirkulačního systému v této desulfurační věžové koloně, a takto je možno zajistit a udržet stabilní provoz při nízkých nákladech a dosáhnout účinné desulfurace těchto odpadních plynů. Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se dosáhne toho, že počet molů hydroxidu hořečnatého v roztoku z tanku na provádění podvojného rozkladu je větší než počet molů oxidu siřičitého, který se má absorbovat v desulfurační věžové koloně, takže potřebné množství hydroxidu hořečnatého, které je nezbytné k dostatečnému absorbování daného množství molů oxidu siřičitého, je možno zajistit recirkulací tohoto podílu do desulfurační věžové kolony. Výsledkem tohoto procesu je to, že do desulfurační věžové kolony není zapotřebí dodávat nový podíl hydroxidu hořečnatého. Nadbytečné množství hydroxidu hořečnatého je možno odvádět jako vedlejší produkt z tohoto systému a použít pro jiné účely.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

odpadních plynů

1. Způsob desulfurace, který zahrnuje :

desulfurační stupeň, ve kterém se kontinuálním způsobem do kontaktu kapalina-plyn přivádí zpracovávací kapalina obsahující desulfurační činidlo na bázi hořčíku s vypouštěným odpadním plynem obsahujícím oxidy síry za účelem absorbování a odstraňování těchto oxidů síry obsažených v tomto odpadním plynu,

oxidační stupeň, ve kterém se pomocí plynu obsahujícího kyslík zpracovává roztok obsahující výslednou zpracovávací kapalinu po provedení desulfuračního stupně k převedení hořečnatých solí, obsažených v této kapalině, na síran hořečnatý,

stupeň podvojného rozkladu, ve kterém se do reakce uvádí síran hořečnatý, obsažený v roztoku získaném v oxidačním stupni, s bazickými vápenatými sloučeninami k provedení uvedeného podvojného rozkladu, při kterém se rozloží síran hořečnatý a bazické vápenaté sloučeniny na hydroxid hořečnatý a dihydrát síranu vápenatého,

oddělovací stupeň, ve kterém se provádí rozdělování suspenze tvořené směsí hydroxidu hořečnatého a dihydrátu síranu vápenatého, která se získá ve stupni podvojného rozkladu, na suspenzi hydroxidu hořečnatého a suspenzi dihydrátu síranu vápenatého v mokřím klasifikátoru,

stupeň zpětného odvádění suspenze hydroxidu hořečnatého, oddělené v oddělovacím stupni, do desulfuračního stupně, a

sedimentační a separační stupeň pro oddělování

dihydrátu síranu vápenatého ^{ze} od suspenze dihydrátu síranu vápenatého

vyznačující se tím, že

- se bazické vápenaté sloučeniny, přidávané do procesu, získají kalcinací a loužením dolomitu,
- část suspenze hydroxidu hořečnatého ze stupně zpětného odvádění se odvádí k získání produktu, a
- kapalina nad usazeninou ze sedimentačního a separačního stupně se vrací do stupně podvojného rozkladu.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že mezi oddělovacím stupněm a sedimentačním a separačním stupněm je zařazen druhý oxidační stupeň, ve kterém se hydroxid hořečnatý, doprovázející suspenzi dihydrátu síranu vápenatého oddělenou v separačním stupni, převede na síran hořečnatý reakcí s kyselinou sírovou produkovanou oxidací zpracovávacího desulfuračního roztoku plynem obsahujícím kyslík.

3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že se ve druhém oxidačním stupni hydroxid hořečnatý převede na síran hořečnatý reakcí s kyselinou sírovou produkovanou v prvním oxidačním stupni místo oxidace zpracovávacího desulfuračního roztoku plynem obsahujícím kyslík.

4. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že se první oxidační stupeň vynechá.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že mezi stupněm podvojného rozkladu a oddělovacím stupněm je zařazen stupeň konverze vápenatých iontů, přičemž se ^v ^m ^z ~~do tohoto stupně konverze vápenatých iontů~~ zavádí zpracovávací kapalina z desulfuračního stupně do směsné

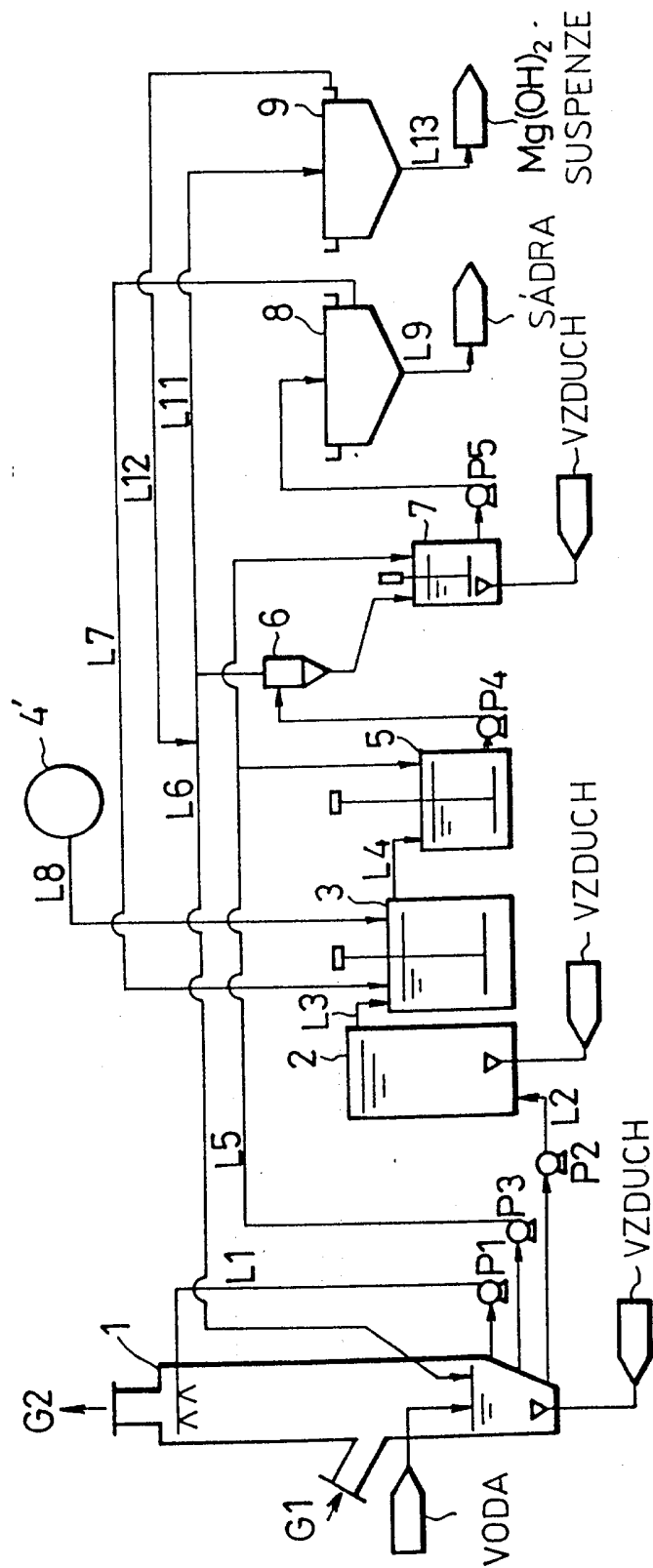
suspenze ze stupně rozkladu hořčnaté suroviny, k převedení
rozpuštěných vápenatých iontů na siřičitan vápenatý.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všecká

č.j.
3 2 2 9 2
DOŠLO
2 5 . IV . 9 7
ÚRAD PRŮMYSLUVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘÍL.

Obr. 1



[illegible]

Mg(OH)₂
SUSPENZE

SÀDRA

č.j.

3 2 2 9 2

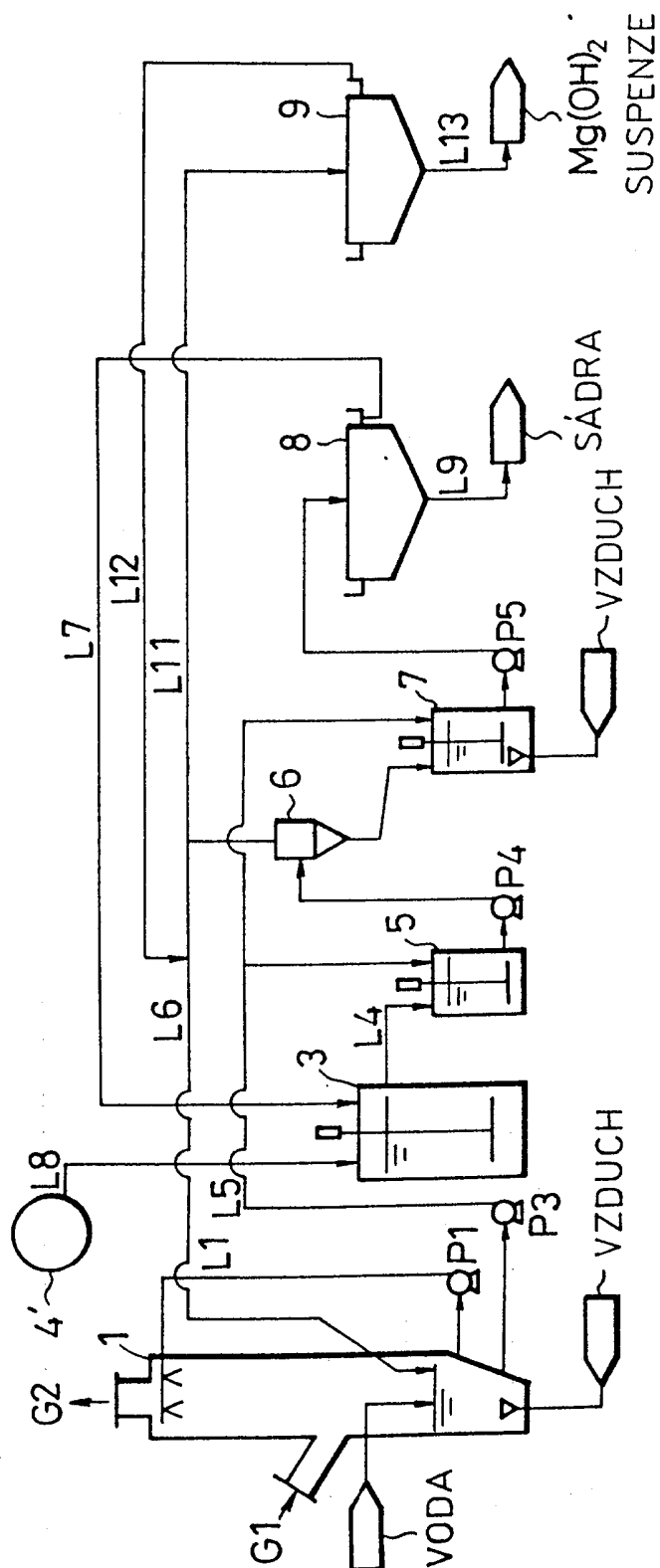
DOŠLO

25. IV. 97

URAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

PŘÍL.

Obr. 3



č.j.
032292
00ŠLO
25. IV. 97
ÚŘAD
PRŮMYSLÉHO
VLASTNICTVÍ
PŘÍL.

Obr. 4

