

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149784 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **2126/73**

(51) Int.Cl.⁴: **D 21 C 11/02**

(22) Indleveringsdag: **17 apr 1973**

(41) Alm. tilgængelig: **22 okt 1973**

(44) Fremlagt: **29 sep 1986**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: **21 apr 1972 US 246367**

(71) Ansøger: ***OWENS-ILLINOIS INC; Toledo, US.**

(72) Opfinder: **Philip Edwin *Shick; US.**

(74) Fuldmægtig: **Internationalt Patent-Bureau**

(54) **Fremgangsmåde til genvinding af kemikalier fra
brugt natriumbase-sulfitlud**

DK 149784 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til genvinding af kemikalier fra brugt natriumbase-sulfitlud, ved hvilken den brugte lud koncentrerer og brændes i en reduktivt virkende genvindingsovn til dannelse af en smelte indeholdende natriumsulfid og natriumcarbonat, som derefter opløses i vand og derpå carboneres og sulfiteres til omdannelse af natriumsulfidet og natriumcarbonatet til genanvendeligt natriumsulfit.

Der kendes flere fremgangsmåder baseret på forbrænding af brugt natriumbase-sulfitlud i en reduktivt virkende genvindingsovn til dannelse af en uorganisk smelte indeholdende natriumsulfid og natriumcarbonat. Ved den almindeligste af disse fremgangsmåder behandles denne smelte med vand og carbondioxid til fjernelse af svovlet som hydrogensulfid og til dannelse af et carbonat. Derefter oxideres H_2S til SO_2 , som føres sammen med natriumcarbonatet til gendannelse af natriumsulfitet

til genanvendelse i en pulpningslud.

Stora-processen, som den kendes i dag, er karakteriseret ved (1) modstrømsbehandling af en klaret smelteopløsning indeholdende natriumcarbonat og natriumsulfid ved forhøjede temperaturer i en kolonne med bunde med i det væsentlige rent carbondioxid til uddrivning af en blanding af carbondioxid og hydrogensulfid og til dannelse af en opløsning af natriumhydrogencarbonat og natriumcarbonat, (2) omsætning af denne opløsning med en opløsning af natriumhydrogensulfit ved den såkaldte decarboneringsreaktion til dannelse af natriumsulfit og til frigørelse af carbondioxid, som anvendes i det første trin, (3) omsætning af de blandede carbondioxid- og hydrogensulfidgasser fra det første trin med i det væsentlige rent svovldioxid i en katalytisk virkende Claus-reaktor til dannelse af smeltet svovl og et gasformigt produkt bestående hovedsagligt af carbondioxid med en lille mængde svovldioxid, som kan sendes tilbage til anvendelse i det første trin eller carboneringstrinet, (4) forbrænding af svovlet i en svovlovn til dannelse af svovldioxid, (5) absorption og desorption af svovldioxid fra vand til fremstilling af koncentreret svovldioxid til anvendelse i trin 3 og (6) absorption af svovldioxid i natriumsulfit fra trin 2 til dannelse af natriumhydrogensulfit til anvendelse i trin 2 og/eller til anvendelse ved pulpning. Denne proces er blevet udviklet over et tidsrum på flere år, og mange alternativer er blevet foreslået.

I U.S.A.-patentskrift nr. 2.909.407 er der beskrevet en fremgangsmåde, hvorved der anvendes Stora-processens hovedtrin, men hvori desuden indgår omsætning af hydrogensulfid med svovldioxid til dannelse af svovl i nærværelse af vand og anvendelse af varme til koagulering og fraskillelse af svovlet.

Mead-genvindingsprocessen er karakteriseret ved en sammenkobling af genvindingsovn og carboneringssystemet ved en kontinuerlig adiabatisk driftsmåde under anvendelse af røggasserne fra forbrændingen af den brugte lud til carboneringen af smelteopløsningen, forbrænding af det frigjorte hydrogensulfid i genvindingsovn og skrubning af svovldioxidet fra de samlede røggasser med den carbonerede opløsning. Det kritiske carboneringstrin udføres efter modstrømsprincippet i et pakket tårn ved forhøjede temperaturer under anvendelse af en koncentreret, klaret smelteopløsning. Processen er blevet yderligere udviklet ved inkorporering af et precarboneringstrin under anvendelse af en del af de hydrogensulfidholdige afgangsgasser til precarbonering, således at volumen af hydrogensulfidet formindskes og koncentrationen af hydrogensulfidet forøges i de gasser, der sendes tilbage til genvindingsovn. Denne forbedrede udførelsesform er beskrevet i U.S.A.-patentskrifterne nr. 2.788.273 og 2.849.292 og en ændret udførelsesform heraf i U.S.A.-patentskrift nr. 3.026.240, hvor precarbonering udføres direkte med SO_2 -fri røggas parallelt med hovedcarboneringen i stedet for i serie med denne.

Den i U.S.A.-patentskrift nr. 3.005.686 beskrevne Weyerhaeuser-proces er en natriumsulfitgenvindingsproces, der kan anvendes på lud stammende fra pulpning

ved kraftprocessen, den neutrale sulfitproces eller den sure sulfitproces. Ved denne proces behandles en smelteopløsning indeholdende natriumcarbonat og natriumsulfid i et første carbondioxid- og hydrogensulfid-absorptionstrin efterfulgt af et carbonerings- og hydrogensulfidstrippningstrin i efter hinanden følgende, efter modstrømsprincippet virkende pakkede tårne. Den anvendte gas består hovedsageligt af nitrogen og carbondioxid, der recirkuleres fra et katalytisk omdannelsestrin. Hydrogensulfidet, i en koncentration på mindre end 6% i de dannede gasser, omdannes til svovl eller svovldioxid ved katalytisk oxidation i nærværelse af luft. Den carbonerede lud behandles i et decarboneringstrin med natriumhydrogensulfit til frigørelse af carbondioxid, som også anvendes i carboneringstrinet. Natriumhydrogensulfitet dannes i et sulfiteringstårn ved omsætning af den opnåede lud fra decarboneringsreaktionen med svovldioxidet fra en svovlovn.

Yderligere fremgangsmåder til carbonering ved fremgangsmåder til genvinding af natriumbase-pulpningslud er beskrevet i Paper Trade Journal, Vol. 154, Issue 25, side 39-49 (1970).

Formålet med opfindelsen er at tilvejebringe en fremgangsmåde, der er selvforsynende med hensyn til carbondioxid og kan gennemføres adskilt fra genvindingsovnen, og hvor der efter carboneringen opnås en gasformig effluent, som indeholder tilstrækkeligt H_2S til at kunne brændes direkte med luft til dannelse af et gasformigt produkt indeholdende CO_2 og SO_2 .

Dette opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved, at der tilvejebringes et carboneringssystem, som er uafhængigt af genvindingsovnen og selvforsynende med hensyn til carbondioxid, idet fremgangsmåden omfatter følgende trin, ved hvilke man

- (a) precarbonerer opløst smelte ved intim lud/gas-kontakt med en indført gas indeholdende carbondioxid og hydrogensulfid til opnåelse af en første ludfraktion indeholdende natriumhydrogensulfid, natriumhydrogencarbonat og natriumcarbonat og en første gasformig effluent, der hovedsageligt består af N_2 og vanddamp, som er i det væsentlige fri for H_2S og har formindsket CO_2 -indhold,
- (b) carbonerer den nævnte første ludfraktion ved intim lud/gas-kontakt med en gas indeholdende nitrogen og carbondioxid i en koncentration på mindre end 50 volumen % CO_2 , beregnet på de under carboneringen tilstedeværende gasser på tør basis, til opnåelse af en anden ludfraktion indeholdende natriumhydrogencarbonat og natriumcarbonat, men i det væsentlige strippet for sulfid, og en anden gasformig effluent indeholdende carbondioxid og hydrogensulfid i en større koncentration end 6 volumen %, af hvilken anden gasformig effluent en del anvendes som tilførselsgas i trin a, og en del eventuelt omdannes ved forbrænding til opnåelse af et gasformigt forbrændingsprodukt indeholdende nitrogen, carbondioxid og svovldioxid, og
- (c) blander den nævnte anden ludfraktion indeholdende natriumhydrogencarbonat

og natriumcarbonat med en vandig opløsning af natriumhydrogensulfit og natriumsulfit ved forhøjet temperatur til fremkaldelse af en reaktion mellem nævnte carbonat og hydrogensulfit resulterende i en omdannelse af det sidstnævnte til natriumsulfit til dannelse af en med sulfit beriget vandig hydrogensulfit-sulfit-opløsning og carbondioxid, hvilket CO_2 anvendes som en del af carboneringsgasserne i trin b.

En hensigtsmæssig udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i, at en del af den nævnte anden gasformige effluent indeholdende carbondioxid og hydrogensulfid behandles til nedsættelse af fugtighedsindholdet og derefter brændes med luft til opnåelse af et gasformigt forbrændingsprodukt indeholdende CO_2 og SO_2 . Den nævnte nedsættelse af fugtighedsindholdet kan ske i en passende kondensator og sætter hydrogensulfidet i stand til lettere at undergå forbrænding til produktion af en betydelig varmemængde, som anvendes til frembringelse af den forhøjede temperatur i fremgangsmådens trin c.

Ved den ovennævnte udførelsesform er det ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt, at det nævnte gasformige forbrændingsprodukt bringes i intim væske/gas-kontakt med en del af den med sulfit berigede vandige hydrogensulfit-sulfit-opløsning fra trin c til dannelse af en med hydrogensulfit beriget opløsning indeholdende natriumhydrogensulfit og natriumsulfit og en gasformig effluent indeholdende nitrogen og carbondioxid, men i det væsentlige strippet for svovldioxid. Medens svovldioxidet absorberes og anvendes i systemet, hvorved der kan opnås en blanding indeholdende lige dele NaHSO_3 og Na_2SO_3 , kan der udsendes en uskadelig gasblanding bestående af nitrogen, carbondioxid, oxygen og vand, hvilket selvsagt er betydningsfuldt set fra et økologisk synspunkt. Idet den sidstnævnte gasblanding er ret rig på CO_2 , sender man dog almindeligvis ikke alt af den ud i atmosfæren, men genanvender ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt carbondioxidet ved, at en del af den nævnte gasformige effluent indeholdende nitrogen og carbondioxid, men i det væsentlige strippet for svovldioxid, anvendes ved carboneringen af den nævnte første ludfraktion indeholdende natriumhydrogensulfid, natriumhydrogencarbonat og natriumcarbonat. Herved forbedres økonomien ligesom ved en yderligere hensigtsmæssig udførelsesform bestående i, at den nævnte med hydrogensulfit berigede vandige opløsning af natriumhydrogensulfit og natriumsulfit anvendes som opløsningen af natriumhydrogensulfit og natriumsulfit i trin c.

Ifølge opfindelsen er det endvidere hensigtsmæssigt, at en del af den med sulfit berigede vandige hydrogensulfit-sulfit-opløsning fra trin c anvendes til absorption af svovldioxid fra røggasserne fra genvindingsovnene til fuldendelse af svovlgenvindingen i pulpnings- og genvindingssystemet. Den nødvendige yderligere mængde svovldioxid opnås herved på en måde, der indebærer yderligere økologiske fordele.

Hvad angår temperaturforholdene er det til opnåelse af en fordelagtig kom-

bination af bekvem udførelse og god økonomi ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt, at den nævnte precarbonering udføres ved en temperatur på ca. 50 til 70°C, og at carboneringen udføres ved en temperatur på ca. 60 til ca. 82°C, og endvidere, hvad angår trin c, at den nævnte forhøjede temperatur holdes på ca. 105 til ca. 115°C. Specielt fordelagtige er således de forholdsvis lave temperaturer ved precarboneringen og carboneringen.

En yderligere hensigtsmæssig udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i, at det i trin c frigjorte carbondioxid er hovedkilden til carbondioxid til carboneringen i trin b. Dette i sig selv og i kombination med de øvrige udførelsesformer bidrager til på enkel måde at bibringe systemet dets karakter af et uafhængigt system.

Opfindelsen belyses nærmere under henvisning til tegningen, hvorpå

fig. 1 er et skematisk procesdiagram, der viser den generelle udførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og

fig. 2 er en mere detaljeret udgave af det i fig. 1 viste strømningsmønster.

Der fremstilles en pulp under anvendelse af en kemikalieblanding indeholdende 18% natriumsulfit, 3 1/2% natriumsulfid, 3 1/2% natriumcarbonat og 2 1/2% indifferente stoffer (natriumsulfat og natriumthiosulfat), alt udtrykt som vægt-% natriumoxid beregnet på vægtmængden af træ i ovntør tilstand. Den brugte lud indeholder ca. 58% uorganisk materiale og 42% organisk materiale og har en brutto-forbrændingsvarme på ca. 9800 til ca. 10700 joule pr. gram sortlud-tørstof. Den brugte lud fjernes fra pulpen og opsamles ved hjælp af konventionelle metoder og koncentrerer i multieffekt-inddampere til et totalt tørstofindhold på ca. 60%, hvorefter den brændes i en konventionel genvindingsovn af kraft-typen til opnåelse af røggasser indeholdende svovldioxid og en smelte med omtrent følgende molære sammensætning:

Na_2S	57%
Na_2CO_3	40%
Na_2SO_4	<u>3%</u>
Ialt	100%

For ca. 1000 ton pulp pr. dag indeholder røggasserne fra genvindingsovnen ca. 145 pound-mol svarende til ca. 4220 kg pr. time af SO_2 . Et pound-mol defineres som molekylvægten i pounds.

For 1000 ton pulp pr. dag dannes der ca. 20400 kg pr. time af smelte.

Smelten opløses i vand til dannelse af en grønlud med en total natriumkoncentration på ca. 5 normal og klares ved konventionelle metoder til opnåelse af en klaret grønlud med en sammensætning svarende til:

	kg/time	mol/time
Na_2S	9700	274,2
Na_2CO_3	9800	203,8
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1090	15,2
Na_2SO_4	1000	15,5
Ialt	21590	508,7

De nye træk ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, anvendt ved behandling af en sådan lud, belyses tydeligere på fig. 2, der dækker viderebehandlingen af den klarede smelteopløsning fra ca. 1000 ton pr. dag af pulp. Hvis det ønskes kun at behandle en del af den klarede grønlud, kan strømmene selvsagt formindskes og indstilles svarende hertil. Den klarede grønlud pumpes og afmåles ved hjælp af konventionelle midler gennem en ledning 1 i en reguleret mængde på ca. 1500 til ca. 1900 liter pr. minut til et preabsorptionstårn 2, hvori den efter modstrømsprincippet bringes i kontakt med gasser indeholdende både hydrogensulfid og carbondioxid, som drives ved hjælp af en blæser 18 gennem en ledning 17 fra toppen af et reaktionstårn 5. Preabsorptionstårnet er hensigtsmæssigt en klokkebunds- eller sibundskolonne, men der kan dog også anvendes en passende pakket kolonne. Udtrykt i mol pr. time svarer det totale kemikalieindhold i grønluden, der træder ind i precarboneringstårnet, omtrent til det ovenfor angivne. Desuden indeholder grønluden ca. 91800 kg vand pr. time for ialt ca. 113400 kg pr. time af grønlud. Luden fra precarboneringstårnet 2 har ved en temperatur på ca. 71°C en aktiv kemikaliesammensætning svarende til følgende omtrentlige kemikaliestrømningshastighed:

	Mol/time
NaHS	397
NaHCO_3	203
Na_2CO_3	178

Luden fra preabsorptionstårnet 2 pumpes ved hjælp af en pumpe 3 gennem en ledning 4 til toppen af reaktionstårnet 5, som i det væsentlige består af en klokkebundskolonne af kendt udformning, sådan som den er velkendt i jordolieindustrien, med passende åbninger og forbindelser til gas og væsker som vist i fig. 2. Efterhånden som luden strømmer nedad fra bund til bund gennem denne kolonne, stripes dens sulfidindhold fra som hydrogensulfid af de opadstigende gasser i kolonnen, medens den samtidig absorberer carbondioxidet fra disse gasser, således at den på det tidspunkt, hvor luden når den nedre del af kolonnen svarende til

indgangsstedet for en ledning 16, har en aktiv kemikaliesammensætning svarende omtrent til følgende kemikaliestrømningshastighed:

	<u>Mol/time</u>
NaHCO_3	346
Na_2CO_3	305

En lud indeholdende ca. 1900 til ca. 2000 mol aktivt Na_2O pr. time med ca. 50% i form af natriumsulfit og 50% i form af natriumhydrogensulfit indføres gennem ledningen 16 i kolonnen 5 og blandes med den fra toppen af kolonnen nedadstrømmende lud. I den nedre del af kolonnen, under indgangsstedet for ledningen 16, reagerer disse lude til dannelse af en blandet opløsning indeholdende ca. 2400 til ca. 2500 mol pr. time af aktivt Na_2O , primært i form af natriumsulfit, medens den nedadstrømmende luds carbonatindhold uddrives som carbondioxid i denne decarboneringsdel af tårnet 5.

Til fremskyndelse af denne decarboneringsreaktion opvarmes de blandede lude til kogepunktet ved varmeudveksling med vanddamp i en varmeudveksler 6. Det blandede ludprodukt pumpes ved ca. 105 til ca. 115°C ved hjælp af en pumpe 7 gennem en ledning 8 til en varmeudveksler 9 og passerer gennem varmeudveksleren 9 i modstrøm mod sulfit-hydrogensulfit-luden, som træder ind i reaktions-tårnet 5 gennem ledningen 16, for at bevare varmen og foropvarmer denne ludstrøm.

En delmængde af ludproduktet svarende til den oprindeligt tilførte mængde opløsning aftages som en opløsning af hovedsageligt natriumsulfit gennem en ledning 10 til anvendelse ved fremstilling af frisk kogelud til pulpning. Størstedelen af luden fra bunden af reaktionstårnet strømmer efter passage af varmeudveksleren 9 gennem en ledning 11 for at blive sulfiteret. En del af eller fortrinsvis al denne lud anvendes først til skrubning af røggasserne fra genvindingsovnene til absorbering og genvinding af SO_2 -indholdet. Dette udføres i konventionelt apparatur, som er udformet til skrubning af sådanne ovnrøggasser til genvinding af SO_2 og til undgåelse af luftforurening. Disse lude, der nu har fået forøget SO_2 -indholdet, sendes tilbage gennem en ledning 12 og sulfiteres yderligere i et hydrogensulfit-tårn 13 med gasser, der træder ind gennem en ledning 36 fra en hydrogensulfid-ovn 27, til opnåelse af det ønskede forhold mellem natriumsulfit og natriumhydrogensulfit til indføring i reaktionstårnet 5. Disse lude pumpes fra hydrogensulfittårnet 13 ved hjælp af en pumpe 14 gennem en ledning 15, gennem varmeudveksleren 9 og gennem ledningen 16 til reaktionstårnet 5.

Gasserne fra toppen af reaktionstårnet 5 deles op i to strømme, med en temperatur på ca. 60 til ca. 70°C, afhængig af det tryk, ved hvilket tårnet drives. En af disse strømme, der omtrent har følgende sammensætning udtrykt i mol pr. time:

	<u>Mol/time</u>
N ₂	624
CO ₂	218
H ₂ S	122
O ₂	8
H ₂ O	<u>324</u>
Ialt	1.296

føres gennem ledningen 17 og gennem blæseren 18 ind i preabsorptionstårnet 2. I dette tårn genabsorberes i det væsentlige alt hydrogensulfidet og det meste af carbondioxidet i den klarede grønlud, der indføres gennem ledningen 1. Restgassen fra preabsorptionstårnet 2, med en temperatur på ca. 50 til ca. 70°C afhængig af temperaturen af den indkommende grønlud, kan sendes ud i atmosfæren under normale driftsbetingelser, men den kan også skrubbes yderligere med supplerende natriumcarbonat eller natriumhydroxid i en yderligere skrubningsenhed (ikke vist) til sikring af, at der ikke sendes noget hydrogensulfid ud i atmosfæren, navnlig under eventuelle driftsforstyrrelser. Alternativt kan sådanne gasser recirkuleres til reaktionstårnet 5. En anden del af gasserne fra toppen af reaktionstårnet 5, svarende i dette eksempel til en strømningshastighed som følger:

	<u>Mol/time</u>
N ₂	1.411
CO ₂	494
H ₂ S	275
O ₂	18
H ₂ O	<u>733</u>
Ialt	2.931

udtages gennem en ledning 20 til en varmeudveksler 21, hvori gasserne afkøles ved hjælp af kølevand, der indføres ved 22. Kondensatet fra gasserne udtages gennem en ledning 23 og kan udledes som spildevand, men det sendes fortrinsvis tilbage til smelteopløsningssystemet og anvendes ved fremstilling af grønluden, eller det kan indføres på ethvert egnet sted i preabsorptionstårnet 2. De afkølede gasser med et lavere fugtighedsindhold føres fra varmeudveksleren 21 gennem en ledning 24 til en foropvarmer 25, som opvarmer dem over dugpunktet, og derefter til en blæser 26, som tjener til at trække disse gasser gennem reaktionstårnet og køleren og tilføre dem til hydrogensulfidovnen 27. Der trækkes luft ind i hydrogensulfidovnen gennem åbninger ved 28, og desuden opretholdes der en tændflamme ved hjælp af olie eller naturgas, der indføres gennem en ledning 29, for at sikre antænding af hydrogensulfidet. Tændbrænderen anvendes også til foropvarmning af ovnen og til

at sikre opretholdelsen af en tilstrækkelig temperatur inde i ovnen, således at forbrændingen af hydrogensulfidet er fuldstændig selv under unormale driftsbetingelser. Svovl i en tilstrækkelig mængde til erstatning af svovltabene i pulpnings- og genvindingssystemet kan også indføres i H_2S -ovnen til forbrænding til dannelse af svovldioxid og til opnåelse af de ønskede omdannelser til sulfit i tårnet 13. Efter ovnsektionen 27 afkøles gasserne fra hydrogensulfidforbrændingen, og der produceres vanddamp ud fra kedelfødevand, som indføres gennem en ledning 30 og ledes gennem en foropvarmer 31 til en kedelsektion 32 og gennem en overheder 33. Vanddampene aftages gennem en ledning 34. De afkølede gasser fra H_2S -forbrændingen, der har en sammensætning svarende omtrent til en strømningshastighed på:

	<u>Mol/time</u>
N_2	3.040
CO_2	494
SO_2	275
O_2	38
H_2O	<u>675</u>
Ialt	4.522

udtages fra ovnen ved hjælp af en blæser 35 og føres gennem ledningen 36 ind i hydrogensulfittårnet 13, hvor SO_2 absorberes. Gasstrømmen fra hydrogensulfit-tårnet opdeles i to dele, hvoraf ca. en trediedel af den totale strøm udtømmes gennem en ledning 37 til atmosfæren, medens de resterende to trediedele, svarende til en strømningshastighed på ca.:

	<u>Mol/time</u>
N_2	2.035
CO_2	331
O_2	25
H_2O	<u>584</u>
Ialt	2.975

indføres gennem en ledning 38 i den nedre del af reaktionstårnet 5. Gasserne fra ledningen 38 med det carbondioxid, der frigøres i den nedre decarboneringssektion af reaktionstårnet 5, stiger opad i modstrøm mod ludstrømmen gennem reaktionstårnet, stripper i det væsentlige alt hydrogensulfidet fra den nedadstrømmende lud og afgiver en del af deres carbondioxid til den nedadstrømmende lud til opnåelse af de anførte lud- og gassammensætninger.

Sammenfattende kan det anføres, at sulfidet i grønluden omdannes først til hydrogensulfid og derefter til SO_2 , som absorberes i en opløsning af natriumsul-

fit til dannelse af natriumhydrogensulfit, medens det aktive natrium i grønluden omdannes først til en blanding af natriumcarbonat og -hydrogencarbonat, som derefter reagerer med natriumhydrogensulfittet til dannelse af natriumsulfit.

Vanddampen fra ledningen 34 indeholder efter passage gennem en turbine til kraftproduktion endnu tilstrækkelig varme til levering af al den nødvendige varme til genkogningsvarmeudveksleren 6, dvs. den svarer til ca. 18.000 kg pr. time af vanddamp.

Det fremgår klart af ovenstående beskrivelse, at det omhandlede genvindings-system er selvforsynende med hensyn til CO_2 og adskiller sig fra systemer der anvender i det væsentlige rent CO_2 , såsom Stora-processen, ved anvendelse af hydrogen-sulfidforbrændingsgas med nitrogen som fortyndingsmiddel i stedet for et stort overskud af CO_2 og vanddamp i reaktionstårnet. Det foreliggende system er også selvforsynende med hensyn til vanddamp til processen. Desuden er koncentrationen af H_2S på over 6 volumen % af de frembragte gasser, hvilket tillader direkte forbrænding til SO_2 uden anvendelse af en katalytisk virkende reaktor eller en genvindingsovn, som det kræves ved Mead- eller Weyerhaeuser-processerne.

Preabsorptionstårnet kan også installeres på toppen af reaktionstårnet, eller reaktionstårnet kan om ønsket opdeles i flere enheder, som drives i serie til opnåelse af den samme funktion.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til genvinding af kemikalier fra brugt natriumbase-sulfit-lud, ved hvilken den brugte lud koncentrerer og brændes i en reduktivt virkende genvindingsovn til dannelse af en smelte indeholdende natriumsulfid og natriumcarbonat, som derefter opløses i vand og derpå carboneres og sulfiteres til om-dannelse af natriumsulfidet og natriumcarbonatet til genanvendeligt natriumsulfit, k e n d e t e g n e t ved, at der tilvejebringes et carboneringssystem, som er uafhængigt af genvindingsovnen og selvforsynende med hensyn til carbondioxid, idet fremgangsmåden omfatter følgende trin, ved hvilke man

- (a) precarbonerer opløst smelte ved intim lud/gas-kontakt med en indført gas indeholdende carbondioxid og hydrogensulfid til opnåelse af en første lud-fraktion indeholdende natriumhydrogensulfid, natriumhydrogencarbonat og natriumcarbonat og en første gasformig effluent, der hovedsageligt består af N_2 og vanddamp, som er i det væsentlige fri for H_2S og har formindsket CO_2 -indhold,
- (b) carbonerer den nævnte første ludfraktion ved intim lud/gas-kontakt med en gas indeholdende nitrogen og carbondioxid i en koncentration på mindre end 50 volumen % CO_2 , beregnet på de under carboneringen tilstedeværende gasser på tør basis, til opnåelse af en anden ludfraktion indeholdende natriumhydrogencarbonat og natriumcarbonat, men i det væsentlige strippet for

sulfid, og en anden gasformig effluent indeholdende carbondioxid og hydrogensulfid i en større koncentration end 6 volumen %, af hvilken anden gasformig effluent en del anvendes som tilførselsgas i trin a, og en del eventuelt omdannes ved forbrænding til opnåelse af et gasformigt forbrændingsprodukt indeholdende nitrogen, carbondioxid og svovldioxid, og

- (c) blander den nævnte anden ludfraktion indeholdende natriumhydrogencarbonat og natriumcarbonat med en vandig opløsning af natriumhydrogensulfit og natriumsulfit ved forhøjet temperatur til fremkaldelse af en reaktion mellem nævnte carbonat og hydrogensulfit resulterende i en omdannelse af det sidstnævnte til natriumsulfit til dannelse af en med sulfit beriget vandig hydrogensulfit-sulfit-opløsning og carbondioxid, hvilket CO_2 anvendes som en del af carboneringsgasserne i trin b.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at en del af den nævnte anden gasformige effluent indeholdende carbondioxid og hydrogensulfid behandles til nedsættelse af fugtighedsindholdet og derefter brændes med luft til opnåelse af et gasformigt forbrændingsprodukt indeholdende CO_2 og SO_2 .

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at det nævnte gasformige forbrændingsprodukt bringes i intim væske/gas-kontakt med en del af den med sulfit berigede vandige hydrogensulfit-sulfit-opløsning fra trin c til dannelse af en med hydrogensulfit beriget opløsning indeholdende natriumhydrogensulfit og natriumsulfit og en gasformig effluent indeholdende nitrogen og carbondioxid, men i det væsentlige stripet for svovldioxid.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at en del af den nævnte gasformige effluent indeholdende nitrogen og carbondioxid, men i det væsentlige stripet for svovldioxid, anvendes ved carboneringen af den nævnte første ludfraktion indeholdende natriumhydrogensulfid, natriumhydrogencarbonat og natriumcarbonat.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at den nævnte med hydrogensulfit berigede vandige opløsning af natriumhydrogensulfit og natriumsulfit anvendes som opløsningen af natriumhydrogensulfit og natriumsulfit i trin c.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at den nævnte precarbonering udføres ved en temperatur på ca. 50 til ca. 70°C.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at en del af den med sulfit berigede vandige hydrogensulfit-sulfit-opløsning fra trin c anvendes til absorption af svovldioxid fra røggasserne fra genvindingsovnene til fuldendelse af svovlgenvindingen i pulpnings- og genvindingssystemet.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den nævnte forhøjede temperatur holdes på ca. 105 til ca. 115°C.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at carbonerin-

gen udføres ved en temperatur på ca. 60 til ca. 82°C.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det i trin c frigjorte carbondioxid er hovedkilden til carbondioxid til carboneringen i trin b.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 2788273, 2864669, 3003908, 3026240

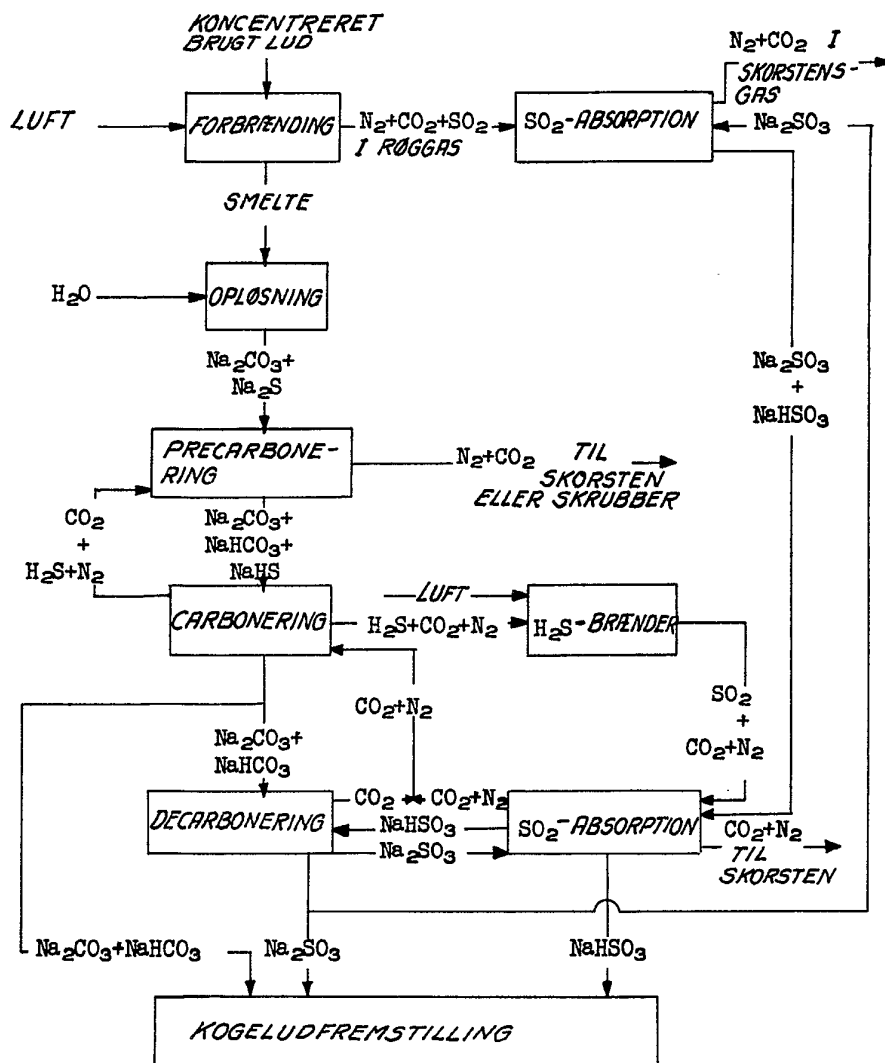


FIG. 1

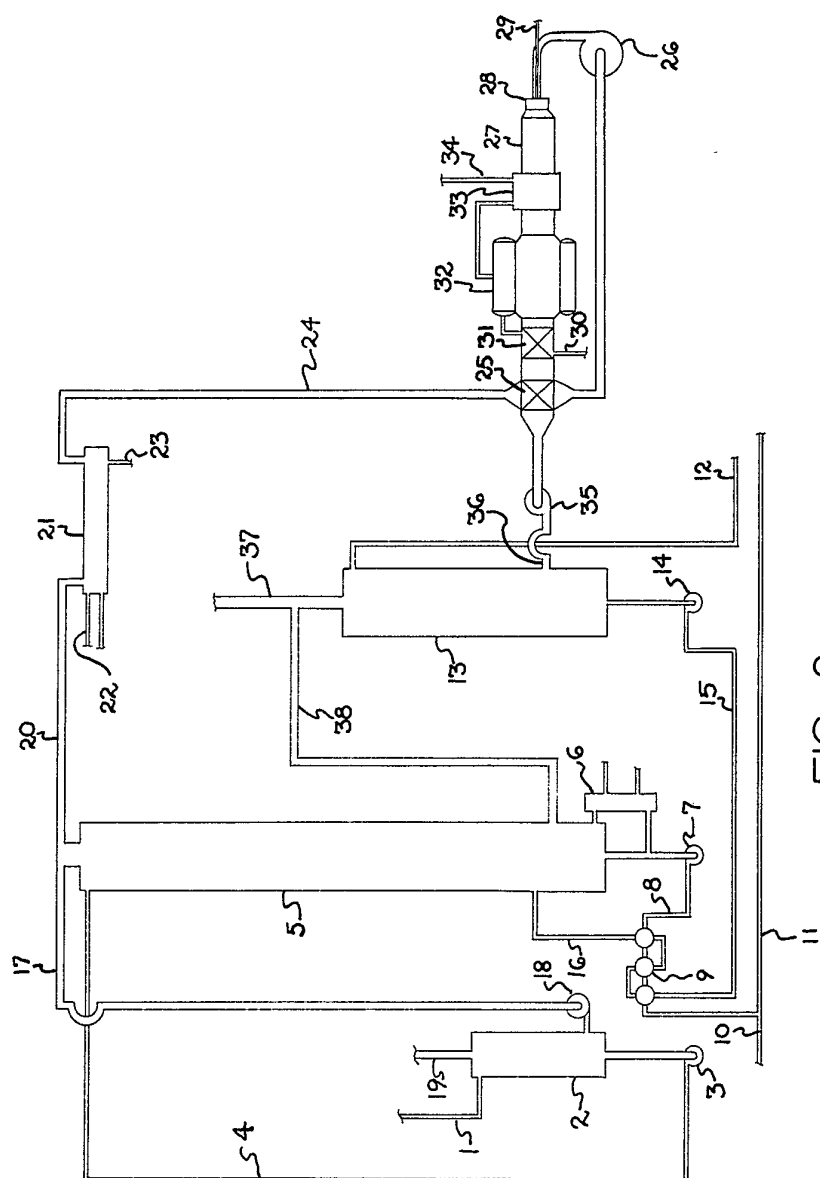


FIG. 2