

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 831715 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **831715**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.05.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **16.05.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.02.1984**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

26.08.1982 DE P_3231757.3

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Krupp-Koppers GmbH, Moltkestrasse 29, Essen BRD, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Rizzon, John, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 •Diemer, Peter, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Keijo Heinonen Oy, Fredrikinkatu 61 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä ja laitteisto vapaan ja sidotun ammoniakin eristämiseksi näitä molempia ainesosia sisältävästä vesiliuoksesta.
Förfarande och anordning för avskiljning av fri och bunden ammoniak ur en vattenlösning innehållandessa båda
beståndsdelar.**

MENETELMÄ JA LAITE VAPAAN JA SIDOTUN AMMONIAKIN POISTAMISEKSI NÄITÄ MOLEMPIA AINEOSIA SISÄLTÄVISTÄ VESILIUOKSISTA

Keksintö koskee menetelmää vapaan ja sidotun ammoniakkin poistamiseksi näitä molempia aineosia sisältävistä vesiliuoksista niin, että sidottu amoniakki vapautetaan natronlipeäkäsittelyllä ja vapaa ammoniakki poistetaan liuoksesta vesihöyryn ja/tai haihdutushöyryn avulla, ja menetelmä toteutetaan sopivilla pohjilla varustettuja kolonneja käyttämällä. Lisäksi keksintö koskee erityistä kolonnia, joka sopii hyvin keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseen.

Vesiliuoksia, jotka sisältävät vapaata ja sidottua ammoniakia syntyy jätevesinä erilaisissa kemiallisissa menetelmissä ja pesuprosesseissa. Tällaisista vesiliuoksista ovat esimerkiksi erityisesti nk. koksauslaitosvedet, jotka muodostuvat pestäessä koksausuunikaasusta ammoniakkia. Ammoniakkipitoisuutensa vuoksi ei tällaisia liuoksia toisaalta voida suoraan poistaa jätevesinä. Toisaalta joudutaan useissa tapauksissa tällaisten liuosten ammoniakki ottamaan talteen mahdollisimman täydellisesti ja sen jälkeen käyttämään regeneroitua liuos menetelmässä uudestaan. Niinpä esim. koksauslaitosvesien yhteydessä tunnetaan ennestään se, että kuormitettujen liuosten ammoniakki poistetaan vesihöyryllä ja käytetään sen jälkeen taloudellisesti tai tuhotaan polttamalla. Tällöin ammoniakkin poisto tapahtuu tavallisesti kahdella pohjalla varustetuissa kolonneissa, jotka samanaikaisesti peitetään käsiteltävällä liuoksella tai liuos juoksutetaan niiden kautta peräkkäisesti. Käsiteltävän liuoksen sisältämän vapaan ammoniakkin poisto tapahtuu alakautta kolonneihin johdettavan vesihöyryn tai haihdutushöyryn avulla, joka virtaa vastavirtaan käsiteltävän liuoksen suhteen kolonnissa. Sidottu ammoniakki poistetaan siten, että tavallisesti toiseen kolonniin lisätään voimakkaasti alkalisesti reagoivaa liuosta kuten esim. natronlipeää, jolloin sidottu ammoniakki vapautuu ja sen jälkeen se voidaan poistaa vesihöyryn tai haihdutushöy-

ryn avulla. Kuitenkin on niin, että tässä kahden kolonnin työtavassa aiheutuu suhteellisen korkeat laitekustannukset, sillä työskenneltäessä voimakkaasti alkalisilla reagensseilla kuten esim. natronlipeällä, molemmat kolonnit pitää varustaa vastaavilla suojauksilla.

Näinollen keksinnön tarkoituksena on tarjota menetelmä vapaan ja sidotun ammoniakkin poistamiseksi näitä molempia aineosia sisältävistä vesiliuoksista, jossa menetelmässä tarvitaan vähemmän laitetilaa kuin ennestään tunnetuissa menetelmissä, ja joka samanaikaisesti on käyttökustannuksiltaan edullinen ja myös erittäin joustava.

Johdannossa mainitun kaltaiselle tämän tehtävän ratkaisuun tarkoitettulle menetelmälle ovat ominaista päävaatimuksen kohdissa a) - c) mainitut tunnusmerkit.

Sen mukaan keksinnönmukaisessa menetelmässä tapahtuu käsiteltävän ammoniakkipitoisen liuoksen käsittely vain yhdessä ainoassa kolmesta osasta kokoonpannussa kolonnissa, jossa vapautetaan sekä vapaa että sidottu ammoniakki. Tällöin ensinnäkin keksinnönmukaisesti johdetaan koko käsiteltävästä liuosmäärästä vain osa natronlipeäkäsittelyyn, jolloin sidottu ammoniakki vapautuu. Kun vapaa ja sidottu ammoniakki on poistunut johdetaan tämä käsiteltävän liuoksen osa jätevedenkäsittelyyn ja sen jälkeen kokonaan pois prosessista. Sille osalle käsiteltävästä liuoksesta, joka sen sijaan johdetaan jälleenkäyttöön, ei suoriteta natronlipeäkäsittelyä. Tästä osasta käsiteltävää liuosta poistetaan ainoastaan vapaa ammoniakki käsittelemällä poistohöyryllä tai haihdutushöyryllä. Tässä voidaan käytännön olosuhteiden mukaan valita vapaasti osavirtojen määrät, jolloin ensisijassa katsotaan, kuinka suuri pitää toistaalta olla sen käsiteltävän liuoksen osuuden, joka johdetaan jälleenkäyttöön, ja kuinka suuri toisaalta pitää olla sen käsiteltävän liuoksen osuuden, joka poistetaan prosessista. Tavallisesti voidaan lähteä siitä, että

tämä viimeksimainittu osuus, joka johdetaan natronlipeäkäsittelyyn on n. 50 - 60 tilavuusprosenttia käsiteltävän liuoksen kokonaismäärästä.

Muut keksinnön yksityiskohdat ilmenevät sivuvaatimuksista ja niitä valaistaan lähemmin liitteenä olevien kuvien avulla. Kuvat ovat seuraavat:

Kuva 1 virtauskaavio, jolla on tarkoitus valaista menetelmäesimerkkiä tarkemmin
ja

Kuva 2 yksinkertaistettu kaavioesitys kolonnista, joka soveltuu hyvin keksinnönmukaisen menetelmän toteutukseen.

Kuvan 1 virtauskaaviossa koostuu keksinnönmukaisen menetelmän toteutuksessa käytetty kolonni 1 kolmesta päällekkäin sijaitsevasta osasta I, II ja III. Ylin osa I on tässä erotettu alapuolella sijaitsevasta osasta II kaasuja ja nesteitä läpäisevällä pohjalla 2, kun taas osa II on erotettu alapuolella sijaitsevasta osasta III läpäisemättömällä pohjalla 3. Kolonnin 1 yksittäiset osat on varustettu sinänsä tunnetulla tavalla pohjilla 4. Viitenummeri 4 on täällöin piirretty vain yhteen kohtaan jokaisessa kolonnin osassa. Kuvan 1 esityksestä kuitenkin ilmenee selvästi, kuinka pohjat kulloinkin on sijoitettu toistensa suhteen. Käsiteltävä liuos johdetaan putkea 5 pitkin kolonnin 1 ylimpään osaan I. Nyt käsilläolevassa menetelmäesimerkissä käytetään käsiteltävänä liuoksena rikastettua pesuliuosta, joka muodostuu pestäessä ammoniakia koksasuunikaasusta. Tämä käsiteltävä liuos on koostumukseltaa suunnilleen seuraava:

NH ₃ , vapaa	47	paino-%
NH ₃ , sidottu	8	" "
CO ₂	18	" "
H ₂ S	23	" "
HCN	4	" "

ja tätä liuosta tuodaan putkea 5 pitkin kolonniin 1 määränä 30.000 kg/h lämpötilassa 70° C. Tällöin käsiteltävä liuos joutuu ensin kosketukseen vastavirrassa sen suhteen nousevan haihdutushöyryn ja poistohöyryn kanssa, jolloin vapaa ammoniakki poistuu liuoksesta. Kuljettuaan kolonnin 1 osan I kautta joutuu osa liuoksesta aukon 6 kautta pohjalle 2 alapuolella sijaitsevassa osassa II, kun taas toinen osa virrasta johdetaan ylivirtauksen 7 ja ohijuoksuputken 8 kautta kolonnin 1 osaan III. Tämän toisen osavirran ohjausta varten on ohivirtausputki 8 varustettu venttiilillä 9. Venttiilin 9 ohjaus voi tapahtua sen nestepinnan korkeuden mukaan, joka muodostuu osan III kolonnialtaaseen. Tällöin käytetään mittauslaitteella 10 saatua nestepinnan korkeutta säätöarvona ja se johdetaan impulssiputkea 11 pitkin servokäytöllä 12 eteenpäin niin, että venttiilin 9 asento muuttuu, jolloin nestepinnan alenemisen tapahtuessa alle annetun asetusarvon venttiili 9 aukeaa, kun taas päinvastoin ylitettäessä asetusarvo venttiili 9 menee kiinni.

Tarvittava poistohöyry johdetaan kolonniin 1 putkea 13 pitkin lämpötilassa 127° C ja paineessa 2,5 bar. Tästä höyrystä johdetaan 2.200 kg/h paineessa 2,5 bar ja lämpötilassa 127° C putkea 14 pitkin kolonnin osan III alaosaan. Toisena höyryvirtana johdetaan 3.500 kg/h höyryä paineessa 2,5 bar ja lämpötilassa 127° C putkea 15 pitkin kolonnin 1 osan II alaosaan. Edelleen lisätään osaan II putkea 16 pitkin 200 kg/h 50 %:sta natronlipeää lämpötilassa 30° C. Lisäksi poistetaan kolonnin 1 osassa III nousevat haihdutushöyryt ohitusputken 17 kautta, jolloin ne joutuvat osaan II, jossa ne johdetaan tämän osan keskialueelle. Kolonnin 1 altaaseen kertyvä regeneroitu liuos poistetaan putkea 18 pitkin ja johdetaan uudestaan pesuliuoksesksi koksasuunikaasunkäsittelylaitoksen ammoniakkipesuun, jota ei ole esitetty virtauskaaviossa. Tällöin poistetaan kaikkiaan 12.900 kg/h regeneroitua liuosta lämpötilassa 109,5° C kolonnin 1 osasta III.

Läpäisemättömälle pohjalle 3 kertyvä liuos poistetaan putkea 19 pitkin kolonnin osasta II. Tässä putkessa ovat molemmat lämmönvaihtimet 20 ja 21, joiden läpi kuljettuaan liuos on jäähtynyt n. 33° C:een. Kaikkiaan johdetaan putkea 19 pitkin pois 22.800 kg/h liuosta, joka viedään jätevedenkäsittelylaitokseen, jota ei ole esitetty virtauskaaviossa. Lämmönvaihdin 20 toimii putkessa 5 kulkevan käsiteltävän liuoksen esilämmittimenä, joka epäsuorassa lämmönvaihdossa lämpenee putkessa 19 virtaavan liuoksen avulla 30° C:sta 70° C:een. Lämmönvaihtimessa 21 tapahtuu toinen epäsuora lämmönvaihto putkessa 19 kulkevan liuoksen ja putkessa 22 kulkevan jäähdytysveden välillä. Tämä jäähdytysvesi on tarkoitettu kolonniin sijoitettua lauhditinta 23 varten, jossa kolonnista 1 nousevat ammoniakkihöyryt jäähtyvät lämpötilaan 78° C. Kaikkiaan johdetaan putkea 24 pitkin ammoniakkihöyryjä 605 kg/h. Näillä höyryillä on suunnilleen seuraava koostumus:

NH ₃	52 tilav.-%
H ₂ O	35 " "
CO ₂	7 " "
H ₂ S	4 " "
HCN	2 " "

Käsiteltävän liuoksen perusteella laskettuna on ammoniakki-
saanto näin ollen 98,4 %. Nämä höyryt voidaan sen jälkeen
johtaa jatkokäyttöön. Lämmennyt jäähdytysvesi johdetaan
lauhdittimesta 23 putkea 25 pitkin pois.

Kuvassa 2 esitetty kolonni, joka samoin sopii hyvin keksinnönmukaisen menetelmän toteutukseen, eroaa kuvassa 1 esitetystä kolonnista 1 ennenkaikkea siinä, että nyt osat II ja III eivät sijaitse päällekkäin vaan vierekkäin. Tämä rakenne tekee mahdolliseksi erittäin matalan ja tiiviin rakennustavan. Läpäisemätön pohja 3 koostuu tässä siis vaakasuorasta ja pystysuorasta osasta, niin että kolonnin osa III on täysin erillään naapurinaan sijaitsevista osistaan I ja II.

Osien I ja II välinen yhteys muodostuu myös tässä aukon 6 välityksellä. Päinvastoin kuin kuvan 1 kolonnissa 1 eivät osassa III nousevat haihdutushöyryt tässä joudu osaan II, vaan ne johdetaan ohitusputkea 17 pitkin osaan I. Se käsitettävän liuoksen osavirta, joka johdetaan osasta I välittömästi osaan III, viedään ohitusputkea 8 pitkin kolonnin osasta toiseen. Myös muuten on kuvan 2 vastaavilla viitemerkeillä sama merkitys kuin kuvassa 1, joten ne eivät tarvitse tarkempaa selostusta. Yksinkertaisuuden vuoksi ei kuvan 2 esityksessä ole merkitty kolonniin pohjia 4, koska tässä on kyse ainoastaan rakenneperiaatteen selvittämisestä. Kuitenkin edellytetään, että kolonnissa on käytännössä yhtä lailla tällaiset pohjat. Myöskään ei kuvan 1 virtauskaaviossa esitettyjä muita laitteita ole esitetty kuvassa 2. Kuitenkin edellytetään myös tässä, että kuvan 2 laitteen kolonnissa on myös käytössä nämä laitteistot vastaavalla tavalla. Kuvien 1 ja 2 esityksissä on, kuten jo edellä mainittiin, kyse pelkästään kaavioesityksistä. Esitetyt mittasuhteet eivät näin ollen anna aihetta johtopäätöksiin todellisista käytännön olosuhteista. Tämä koskee erityisesti kolonnin osien I, II ja III mittasuhteita sekä käytettyjen pohjien 4 lukumäärää. Natronlipeän käytön vuoksi pitää kolonnin osa II luonnollisesti olla tehty tähän tarkoitukseen sopivasta korroosion kestävästä materiaalista tai varustettu vastaavalla suojauksella.

Keksinnönmukaisen menetelmän käyttökelpoisuus ei luonnollisestikaan rajoitu toteutustapaesimerkissä mainittuun ammoniakinpesuliukokseen. Menetelmää voidaan itsestäänselvästi käyttää myös kaikissa muissa sellaisissa tapauksissa, joissa käsiteltävän liuoksen koostumus on esimerkkitapaukseen verrattavissa. Tällöin saavutettavat edut voidaan tiivistää seuraavasti:

Kun poisto suoritetaan käyttämällä yhtä ainoata kolonnia kahden kolonnin sijasta, muodostuvat laitekustannukset ja tilan-

tarve huomattavasti pienemmiksi. Tässä on syytä myös erityisesti huomioida se, että keksinnönmukaisessa menetelmässä vain kolonnin osa II pitää varustaa emäksiä kestäväällä suojauksella, kun taas osat I ja III voidaan valmistaa normaalia käyttöä varten. Tähän mennessä tunnetuissa työtavoissa sitävastoin oli molemmat kolonnit varustettu vastaavilla suojauksilla. Lisäksi on keksinnönmukaisessa menetelmässä mahdollista käyttää kolonnin osasta III nousevia haihdutushöyryjä kolonnin osasta II vapautettavan sidotun ammoniakkin poistoon.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä vapaan ja sidotun ammoniakkin poistamiseksi näitä molempia aineosia sisältävistä vesiliuoksista siten, että sidottu ammoniakki vapautetaan natronlipeäkäsittelyllä ja vapaa ammoniakki poistetaan liuoksesta vesihöyryllä ja/tai haihdutushöyryllä, ja menetelmä toteutetaan käyttämällä sopivilla pohjilla varustettuja kolonneja, t u n - n e t - t u siitä, että menetelmässä

a) ammoniakkipitoisen käsiteltävän liuoksen käsittely tapahtuu yhdessä ainoassa kolmesta osasta (I, II, III) muodostuvassa kolonnissa, jossa ensimmäinen (ylin) osa (I) ja sen alla sijaiseva toinen osa (II) ovat yhteydessä toisiinsa kaasuja ja nesteitä läpipäästävän pohjan 2 välityksellä, kun taas toinen II ja kolmas osa III on erotettu toisistaan läpäisemättömällä pohjalla 3;

b) ammoniakkipitoinen käsiteltävä liuos johdetaan kolonnin (1) yläosaan ensimmäiseen osaan (I) ja kuljettuaan ensimmäisen osan (I) läpi se jaetaan kahteen osavirtaan, joista toinen osavirta virtaa välittömästi alapuolella sijaitsevaan kolonnin (1) toiseen osaan (II), kun taas toinen osavirta johdetaan ohitusputkea (8) pitkin välittömästi kolonnin (1) kolmanteen osaan (III), ja poistohöyryä johdetaan kolonnin (1) kolmanteen (III) ja toiseen (II) osaan sekä toiseen osaan lisätään vielä natronlipeätä,

ja

c) kolonnin (1) kolmannessa osassa (III) nousevat haihdutushöyryt johdetaan ohivirtausputkea (17) pitkin toiseen (II) tai ensimmäiseen (I) kolonnin osaan, samalla kun kolonnin kolmannesta osasta (III) poistuva regeneroitu liuos johdetaan jälleenkäyttöön ja toisesta osasta (II) poistuva liuos poistetaan kokonaan prosessista vastaavan jäteveden käsittelyn jälkeen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että sitä käsiteltävän liuoksen osavirran mää-
rää, joka johdetaan välittömästi kolonnin (1) ensimmäisestä
osasta (I) kolonnin (1) kolmanteen osaan (III), voidaan
säätää kolonnialtaan nestepinnan korkeuden mukaan, jolloin
nestepinnan korkeuden laskettua käsiteltävän liuoksen syötön
määrää lisätään, kun taas nestepinnan noustua liian
korkealle, käsiteltävän liuoksen syötön määrää vähennetään.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että käsiteltävä liuos johdetaan kolonniin
(1) vähintään lämpötilassa 70°C , jolloin käsitelävän
liuoksen esilämmitys tapahtuu epäsuorassa lämmönvaihdossa
kolonnin osasta (II) poistetun liuoksen kanssa.

4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukaisen menetelmän toteuttami-
seen tarkoitettu kolonni, t u n n e t t u siitä, että ko-
lonnin toinen osa (II) ja kolmas osa (III) ovat vierekkäin
ensimmäisen osan (I) alla.

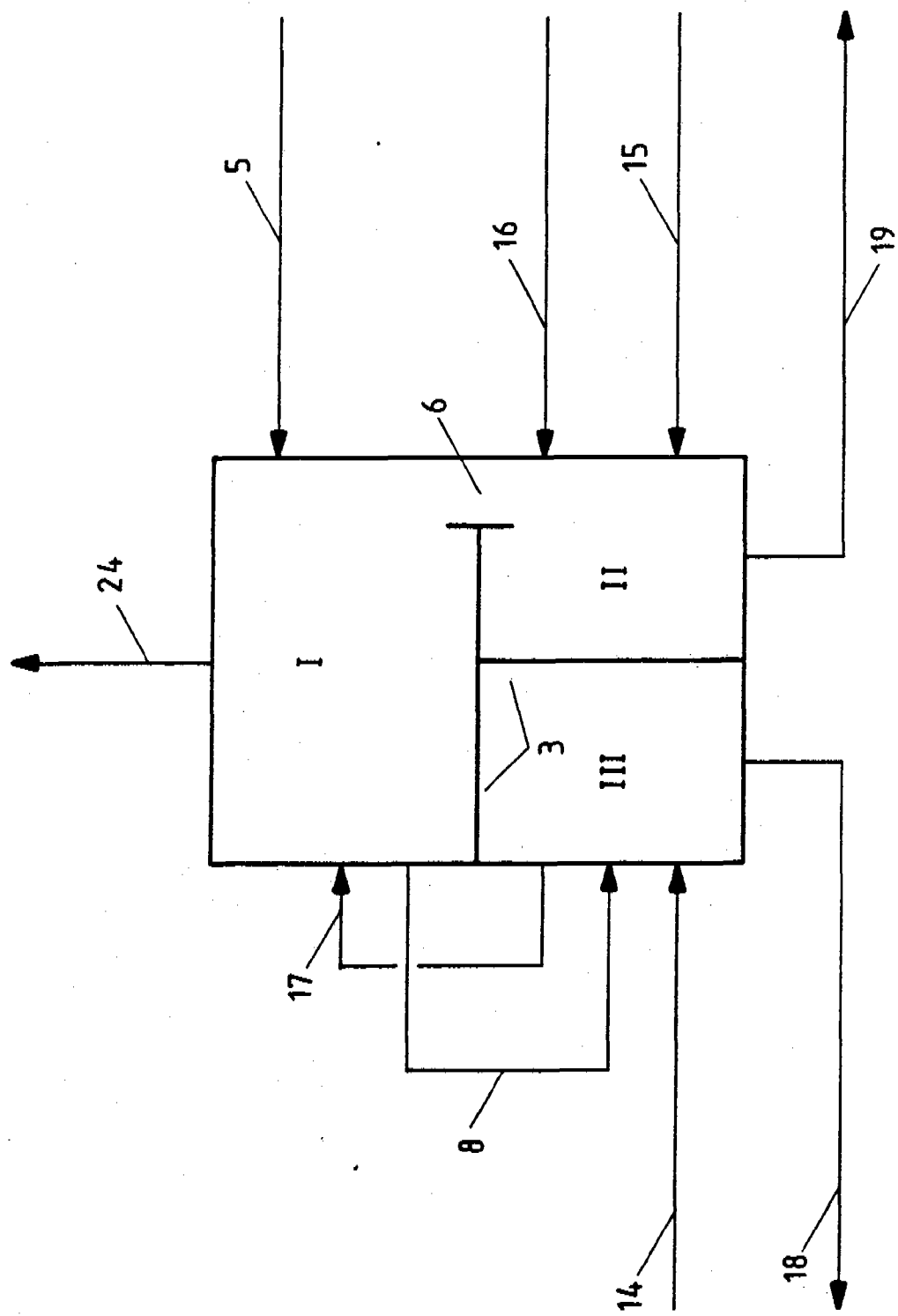


FIG. 2

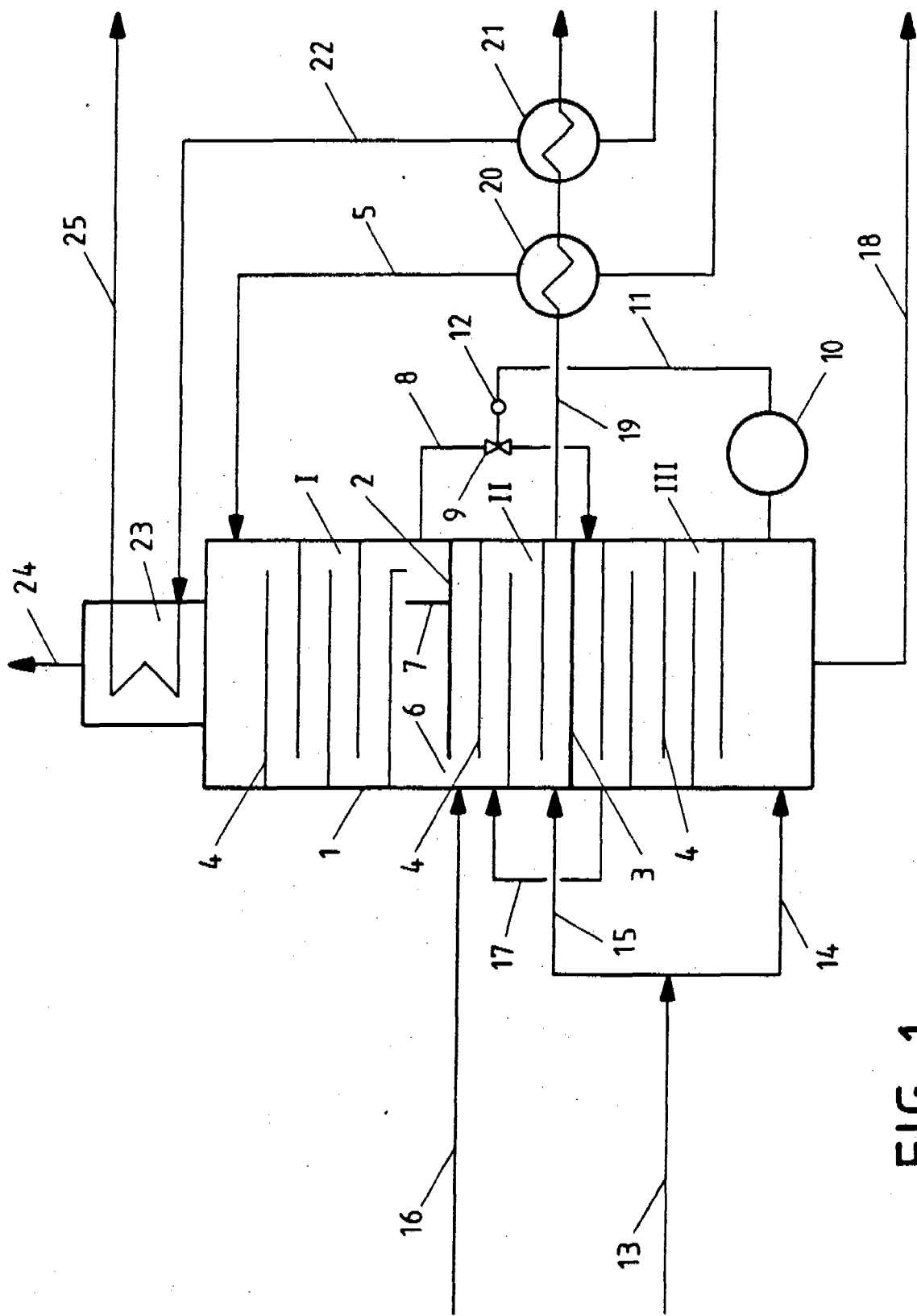


FIG. 1

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

P 1.560.876 (C02F-9/00)

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

27.6.86

Peter J. Bayk

Allekirjoitus