



F10000915188

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT**

91518

C (15) Patenti myönnetty
Patent mottat 11 07 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 01B 17/80

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	906010
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	05.12.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	22.05.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	05.12.90
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.03.94
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/DK89/00133
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
09.06.88 DK 3125/88 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Haldor Topsoe A/S, Nymoellevej 55, 2800 Lyngby, Danmark, (DK)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Schoubye, Peter, Laerkevaenget 9, 2970 Hoersholm, Danmark, (DK)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

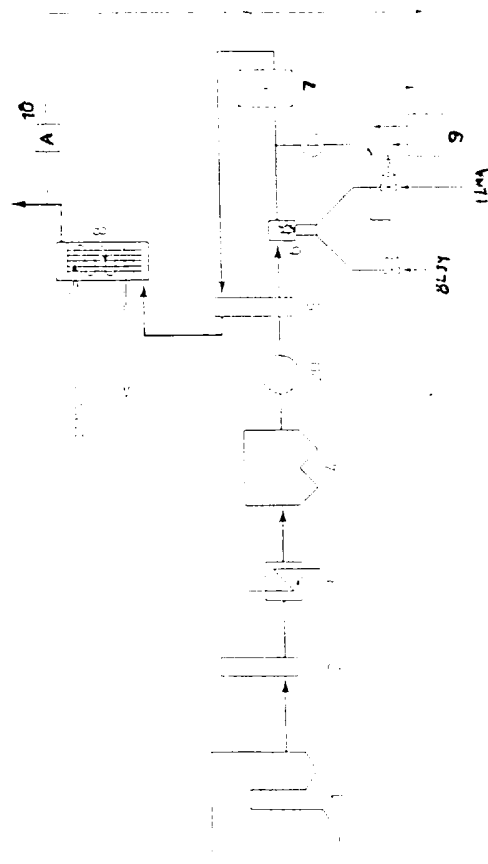
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Rikkihappohöyryjen tiivistäminen rikkihapon tuottamiseksi
Kondensering av svavelsyraångor för produktion av svavelsyra**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tiivistettäessä rikkihappoa kaasusta, jotka sisältävät rikkihappohöyryä ja vesi-höyryä ylimäärin, esimerkiksi voimalaitoksesta peräisin olevia kaasuja, saadaan ympäristöön pääsevien pienten rikkihappopisaroiden (niin kutsutun happosumun) määrä vähenemään huomattavasti, myös niissä tapauksissa, joissa rikkihappolaitos on varustettu aerosolisuodattimella, jos pienempiä tiivistymisytimiä lisätään kaasuun määrä, joka $10^9 - 10^{12}$ kiinteitä hiukkasia/ $Nm^3/0,1$ %:a H_2SO_4 -höyryä kaasussa. Tiivistymisytimet voidaan muodostaa esimerkiksi polttamalla hiilivetyjä, joissa on > 2 hiiliatomia, tai silikoneja, tai ne voidaan lisätä valokaaren tai hitsauksen muodostamana savuna.



Vid kondensering av svavelsyra från gaser, vilka innehåller svavelsyraånga och vattenånga i överskott, t.ex. från gaser som härstammar från en kraftstation uppnås en väsentlig minskning av mängden små droppar av svavelsyra (s.k. syradunst) som strömmar ut i omgivningarna, t.o.m. i sådana fall där svavelsyraanläggningen är försedd med ett aerosolfilter, ifall små kärnbildningskroppar infös i gasen i en mängd av 10^9 - 10^{12} fasta partiklar per Nm^3 per 0,1% H_2SO_4 -ånga i gasen. Dessa kärnbildningskroppar kan t.ex. alstras genom förbränning av kolväten, vilka innehåller >2 kolatomer, eller silikoner, eller de kan tillsättas som rök från en elektrisk båge eller från svetsning.

Rikkihappohöyryjen tiivistäminen rikkihapon tuottamiseksi**Keksinnön ala**

5 Tämä keksintö koskee menetelmää rikkihapon tuotannossa rikkihappohöyryjen tiivistämiseksi kaasuseoksesta, joka sisältää 0,01 - 10 tilavuus-% H_2SO_4 -höyryä, laskettuna olettaen, että SO_3 on täysin hydratoitunut, ja 0 - 50 tilavuus-% vesipitoista höyryä, jäähdyttämällä suoraan tai epäsuorasti rikkihappotornissa.

10 Keksinnön tausta

Tuotettaessa rikkihappoa happo saadaan monissa tapauksissa H_2SO_4 - höyryjen muodossa seoksena vesipitoisen höyryn (eli vesihöyryn) kanssa. Näin on asianlaita esimerkiksi tärkeässä rikkihappoprosessissa, jossa SO_2 hapetetaan SO_3 :ksi katalyyttisesti käyttäen normaalisti vanadiinikatalyyttiä ja emäsjoudutinta, ja jossa SO_3 sitten hydratoidaan vesihöyryllä rikkihappohöyryn muodostamiseksi, jolloin rikkihappohöyry täytyy tiivistää jäähdytysprosessissa. Tämä rikkihappoprosessi on tärkeä mm. puhdistettaessa savukaasuja rikistä.

20 Tiivistettäessä rikkihappohöyryjä, mikä voi tapahtua jäähdyttämällä eri olosuhteissa, muodostuu niin kutsuttua happosumua (rikkihapposumua), eli eräänlaista aerosolia, joka koostuu hyvin pienistä rikkihappopisaroista kaasuseoksessa, josta rikkihappo tiivistetään ja joka normaalisti sisältää vesihöyryä enemmän kuin on tarpeen SO_3 :n hydratoimiseksi täydellisesti H_2SO_4 :ksi. On tärkeätä, että estetään huomattavien happosumumäärien pääseminen ympäristöön; ympäristösyistä rikkihapposumun maksimaalinen päästö on määrätty noin 40 mg:ksi H_2SO_4 :ää/ Nm^3 , vastaten 9 ppm H_2SO_4 :ää.

30 On tunnettua, että happosumupäästöä säännöstellään säätelemällä jäähdytysaineen lämpötilaa. Siten DK-patenttimäärityksessä no 145 457 (US 4 348 373) kuvataan menetelmä väkevän rikkihapon valmistamiseksi kaasuista, jotka

35

sisältävät SO_3 :a ja ylimäärin H_2O :ta. Kaasu jäädytetään ja rikkihappo kondensoidaan ja väkevöidään kahdessa vaiheessa absorptiotornissa, joka sisältää täyteaineosat. Alimmassa vaiheessa syöttökaasua kuljetetaan ylöspäin tiivistynyttä happoa vastaan, jonka konsentraatio täten lisääntyy. Seuraavassa vaiheessa rikkihappohöyry absorboituu rikkihappoon, joka on kierrätetty täyteaineita sisältävän kerroksen läpi. Rikkihapposumun pitoisuus pidetään matalana säätelemällä spesifisesti lämpötilaa; tällä tavoin kierrätetty happo poistetaan tornista. Jäljelle jäävä happosumu poistetaan aerosolisuodattimella, joka on asetettu absorptiovyöhykkeen jälkeen. Suodatin on "pieninopeuksinen" suodatin, joka toimii lienaarisella nopeudella, joka on vähemmän kuin 1 m/s, paineen alenemisen ollessa yli 2 - 3 kPa.

DK-patenttihakemuksesta no 1 361/82 (GB-patenttimääritys no 2 117 368) tunnetaan menetelmä rikkihapon valmistamiseksi, jossa rikkihappohöyry kaasussa, joka sisältää 0,01 - 10 % H_2SO_4 -höyryä ja 0 - 30 % vesihöyryä, tiivistetään pystysuorissa, kaasulla jäädytettävissä, haponkestävissä putkissa. Suurten happosumumäärien läsnäolo kaasussa tiivistämisen jälkeen vältetään tämän patentin mukaisesti pitämällä lämpötilaeroa ylöspäin virtaavan rikkihappoa sisältävän kaasun ja alaspäin virtaavan jäädytysnesteen (mahdollisesti osoittain poikittaisvirtaan) välillä tietyissä määritetyissä rajoissa.

Tästä julkaisusta tunnettua menetelmää on parannettu PCT-julkaisun no WO 89/12 024 mukaisesti siten, että se on erityisen sopiva, mutta ei yksinomaan sopiva, käytettäväksi tiivistettäessä rikkihappoa kaasusta, joissa on pieni H_2SO_4 -höyryn pitoisuus. Tällaiset kaasut voivat olla peräisin savukaasuista ja muista teollisuuden jätekaasuista; niissä oleva SO_2 on hapetettu SO_3 :ksi käyttäen rikkihappokatalyyttiä ja sitten SO_3 on saatettu reagoimaan vesihöyryn kanssa. Tiivistäminen tapahtuu suuressa määrässä

putkia, joiden kaikkien huipulla on pieni suodatin, joka saa aikaan tyypillisesti 0,5 - 1 kPa:n paineen alenemisen, kaasun sisältäessä rikkihappoa, joka virtaa ylöspäin vastavirtaan kaasumaisen jäähdytysaineen suuntaan nähden. Sen virratessa alaspäin ulkopuolella putkien ympärillä. Edellytys suodattimen kyvyille erottaa happopisarat/happosumu (ja sallia rikkihapon virrata alaspäin putkia pitkin vastavirtaan kaasun suuntaan nähden) edellä mainittuun jäämäpitoisuuteen, joka on noin 40 mg/Nm³, on, että jäähdyttimeen kulkevan ja siitä poistuvan jäähdytysilman lämpötilat TA_1 ja TA_2 ja putkesta ja suodattimesta poistuvan kaasun lämpötila T_2 täyttävät seuraavat kolme ehtoa:

- (1) $TA_2 > T_d - 30 - 10\alpha$ °C
- (2) $T_2 < T_2^*$ °C
- (3) $T_2 - TA_1 < 90$ °C

joissa T_d on putkiin kulkevan syöttökaasun rikkihapon kastepiste, α on tässä kaasussa olevan H₂SO₄:n määrä tilavuusprosentteina olettaen, että SO₃ on täysin hydratoitunut H₂SO₄:ksi ja T_2^* on lämpötila, jossa H₂SO₄:n höyrinpaine on noin $0,2 \times 10^{-6}$ MPa ja tasapainossa vesihöyrin osapaineen kanssa, joka vallitsee putkien yläpäässä ulostulossa (vastaten noin 2 ppm rikkihappohöyryä; T_2^* on tavallisesti 100 - 125 °C).

Seuraavassa ilmaisu "rikkihappotorni" tarkoittaa täyttestä absorptiotornia, jollainen on kuvattu US-patenttimäärityksessä no 4 348 373 (DK 145 457) tai putket sisältävää tornia, jollainen on kuvattu jossakin edellä mainituista julkaisuista.

Lyhyt keksinnön kuvaus

On yllättäen havaittu, että happosumun pisaroiden suodattavuus on suuresti riippuvainen kaasussa olevien pienten hiukkasten pitoisuudesta ennen tiivistämisen alkua muutoin vastaavissa toimintaolosuhteissa. Nämä hiukkaset

toimivat ytiminä, joiden ympärille rikkihappohöyry tiivistyy, eli niin sanottuina tiivistymisytiminä tai -siemeninä.

Täydellisemmin selitettynä happosumupitoisuus kaasussa, joka poistetaan ympäristöön rikkihappotornista, vähenee, jos keksinnön mukaisesti rikkihappohöyryä sisältävä kaasu, josta on tarkoitus tiivistää rikkihappo, sisältää 10^9 - 10^{12} kiinteätä hiukkasta/ $\text{Nm}^3/0,1$ %:nen H_2SO_4 -höyryä ennen kaasun virtaamista rikkihappotorniin, laskettuna olettaen, että SO_2 on täysin hydratoitunut H_2SO_4 :ksi.

Tämä menetelmä on yleispätevä ja sitä voidaan käyttää sekä teollisissa prosesseissa, joiden päätarkoituksena on rikkihapon tuotanto ja tuotettaessa rikkihappoa, mukaan luettuna erittäin väkevä rikkihappo, sivutuotteena puhdistettaessa teollisuuden jätekaasuja, esimerkiksi voimalaitosten savukaasuja.

Tämän keksinnön mukaisesti tiivistäminen voidaan toteuttaa täten jäädyttämällä täytteisessä rikkihappotornissa vastavirtaan pyörivässä liikkeessä olevaan jäädytysnesteenä toimivaan rikkihappoon nähden, toisin sanoen käyttäen toisella tavalla menetelmää, joka on tunnettu DK-patenttimäärittelystä no 145 457 (US 4 248 373).

Tämän keksinnön mukaista menetelmää voidaan myös käyttää jäädyttäen kaasuseos, joka sisältää rikkihappoa, pääasiallisesti pystysuorissa, ulkopuolelta jäädytettävissä putkissa, joissa kaasuseos virtaa pohjasta ylöspäin vastavirtaan edullisesti kaasumaista, ulkopuolella olevaa jäädytysainetta vastaan, eli GB-patenttimäärittelystä no 2 117 368 tunnetun menetelmän mukaisesti.

Keksintö on erityisen käyttökelpoinen yhdistelmänä menetelmän kanssa, joka tunnetaan PCT-julkaisusta no WO 89/12 024 ja edullinen suoritusmuoto on siten tunnettu siitä, että sitä käytetään tiivistettäessä rikkihappohöyryjä, jotka tiivistämisen jälkeen virtaavat alaspäin put-

kien läpi nestemäisenä, erittäin väkevänä rikkihappona, mainittujen H_2SO_4 -höyryjen ollessa peräisin kaasusta, jotka sisältävät 0,01 - 10 tilavuusprosenttia H_2SO_4 -höyryä, laskettuna kuten edellä on esitetty, ja 0 - 50 tilavuusprosenttia vesihöyryä, jolloin kaasut päästetään sisään pohjasta lämpötilan ollessa vähintään rikkihapon kastepiste samojen paine- ja lämpötilasuhteiden vallitessa putkessa, ja jolloin jäähdyys tapahtuu ylöspäin suuntautuvan virtauksen aikana poistolämpötilaan T_2 , joka on alempi kuin lämpötila, jossa H_2SO_4 :n höyrynpaine on noin $0,2 \times 10^{-6}$ MPa ja tasapainossa huipulla putkien ulostulossa vallitsevan höyryn osapaineen kanssa, ja jolloin putket jäähdytetään ulkopuolelta kaasumaisen väliaineen virratessa pääasiallisesti vastavirtaan rikkihappoa sisältävää kaasua vastaan, mainitun kaasumaisen väliaineen kuumetessa siten 0 - 50 °C:n sisääntulolämpötilasta ulostulolämpötilaan TA_2 , jolloin tyydytetään ehto

$$TA_2 > T_d - 30 - 10\alpha \text{ °C}$$

jossa T_d :llä ja α :lla on sama merkitys kuin edellä.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Tämän keksinnön mukaista menetelmää kuvataan yksityiskohtaisemmin seuraavassa viitaten osaksi piirroksiin, joista

kuvio 1 esittää kaavamaisesti laitosta, joka on sopeva keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseksi,

kuvio 2 esittää käyriä, jotka osoittavat happosumun pitoisuutta poistokaasussa aerosolisuodattimen jälkeen ja sen jälkeen kun on lisätty erilaisia määriä kiinteitä hiukkasia,

kuvio 3 esittää kaavamaisesti koelaitteistoa ja

kuvio 4 esittää tässä laitteessa käytettävää suodattinta.

Kuviot 3 ja 4 vastaavat kuvioita 2 ja 3 DK-patenttihakemuksessa no 2 989/88.

Kuviossa 1 esitetään laitos, jossa tämän keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa edullisesti rikkipitoisella kivihiilellä ja öljyllä lämmitettävän voimalaitoskattilan savun puhdistamisen yhteydessä. Kattilan 1 savu jäädytetään ilman esikuumentimessa 1 ja sitten säätökattilassa 3 noin 200 °C:n lämpötilaan ennen pölysuodattinta 4, jossa savun lentotuhka ja pölyhiukkaset erotetaan pitoisuuteen, joka on alle 20 mg/Nm³, mieluummin alle 5 mg/Nm³, pussiletkusuodattimen avulla. Erityyppisistä pussiletkusuodattimista edullisia ovat ne, jotka sisältävät "Teflon"^R (polytetrafluorietyyleeni) -membraanin, joka pidättää kaikki hiukkaset alle 0,01 µm:n halkaisijaan saakka. Savu kuumennetaan sitten lämmönvaihtimessa 5 noin 390 °C:n lämpötilaan ja sitten kuumentamalla suoraan öljypolttimella 6 420 °C:n lämpötilaan reaktorissa, jossa noin 96 %:a kaasun SO₂:sta muutetaan SO₃:ksi emäksellä joudutetun vanadiinikatalyytin avulla. Tällä katalyytillä on lisäksi se ominaisuus, että käytössä se pidättää noin 95 %:a kaasuun jäljelle jääneestä pölystä, mikä aiheutuu siitä, että sulatetut alkalipyrofosfaatit kostuttavat katalyytin pinnan. SO₃:a sisältävä kaasu jäädytetään sitten lämmönvaihtimessa 5 noin 250 °C:n lämpötilaan, jolloin suurin osa kaasun SO₃:sta hydratoituu H₂SO₄-höyryksi, joka tiivistetään sitten nestemäiseksi rikkihapoksi pystysuorissa, ilmajäähdytteisissä lasiputkissa rikkihappojäähdyttimessä 8 (lasiputkitorni), jossa kaasu jäähtyy 100 °C:n lämpötilaan ja jäädytysilma kuumenee samanaikaisesti tyypillisesti 20 °C:sta 190 °C:seen. Lasiputket, joilla on samat mittasuhteet ja jotka toimivat samoissa olosuhteissa, jollaiset on simuloitu kuvion 3 esittämään koelaitteeseen, on asennettu, kuten ne on asennettu tunnettuihin putki-levylämmönvaihtimiin (vrt. Donald Q. Kern, "Process Heat Transfer", 1950, sivut 127 - 136), joissa ilma virtaa la-

siputkien ulkopuolella vastavirtaan putkissa kulkevan kaasun suuntaan nähden ja ohjauslevyjen avulla vastavirtaan lämmönvaihtimessa 6 putkissa virtaavan kaasun suuntaan nähden. Jokaisen lasiputken yläpäähän on asennettu pisarasuodatin rikkihappopisaroiden erottamiseksi, kuten PCT-julkaisussa no WO 89/12 024 on kuvattu. Suodatin 4 ja SO₂-reaktori 7 varmistavat normaalisti sen, että kaasussa olevien hiukkasten lukumäärä on pienempi kuin optimimäärä, joka tarvitaan rikkihapon erottamiseksi pisarasuodattimissa, mikä tietysti on edellytys happopisaroiden erottamisen optimoimiseksi lisäämällä hiukkasia kaasuvirtaan.

Viitenumero 20 esittää puhallinta, joka voidaan asettaa monissa tapauksissa edullisesti tähän laitoksen kohtaan; muissa tapauksissa sen oletetaan olevan mukana jossakin muualla laitoksessa, esim. puhaltimena, joka puhaltaa raikasta ilmaa kattilaan.

Kuviossa 1 esitetyssä laitoksessa tiivistyshiukkasten lisääminen tapahtuu öljyä polttavan tukipolttimen 6 avulla, jolla siten on kaksi tehtävää, joita valvotaan automaattisesti prosessitietokoneen 9 avulla, nimittäin SO₂:n muuttajaan kulkevan kaasun lämpötilan pitäminen vakiolämpötilassa (420 °C), mikä saavutetaan säätelemällä öljyn tuloa polttimeen; ja optimaalisen tiivistyshiukkasten määrän tuottaminen, mikä tapahtuu osittain säännöstellämällä samanaikaisesti polttimeen kulkevan ilman ja öljyn suhdetta siten, että automaattisesti toimivasta happosumun mittarista 10 prosessin tietokoneeseen tuleva signaali kaasusta rikkihappojäähdyttimen jälkeen osoittaa happosumupitoisuuden minimiä kaasussa tai ainakin happosumupitoisuutta, joka on määrätyn maksimiarvon 10 ppm H₂SO₄ alapuolella. Prosessin tietokone saa aikaan säännöstelyn yleisesti tunnettujen periaatteiden mukaisesti. Jos sen sijaan, että kaasu kuumennetaan ennen SO₂-reaktoria öljyä tai propaanikaasua polttavalla polttimella, valitaan epäsuora kuumentaminen, hiukkasten lisäys voi tapahtua edullisesti

valokaaresta saatavana savuna tai hiilivetyjen polton tu-
loksena saatavana savuna, tai esimerkiksi rautasulfaatti-
liuoksen aerosolina. Hiukkasten lisäysnopeutta säädellään
säätäsilman avulla, joka sisältää jatkuvatoimisen mittari-
5 rin happosumupitoisuuden mittaamiseksi kaasusta rikkihap-
pojähdyttimen jälkeen. Pölyn suodattimena pussiletkusuo-
datin on edullinen, koska se varmistaa parhaiten, että
hiukkasia on mukana vajaa määrä.

Kun kuviossa 1 esitetty toimiva laitos käsittää hy-
10 vin suuren määrän putkia, esim. voimalaitoksella, jonka
kapasiteetti on 300 MW, putkien lukumäärä on 60 000, niin
kuviossa 3 esitetyllä koelaitoksella on vain yksi putki.
Sen kapasiteetti riittää käsittelemään $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$ kaasua,
joka sisältää rikkihappoa, joka on valmistettu ottamalla
15 ilma huoneesta puhaltimen 20 avulla, ilman lämpö sähköläm-
mittimestä 22 ja sekoittamalla ilma vesihöyryyn ja kaasu-
maiseen SO_2 :iin halutun kaasukoostumuksen saamiseksi. Kaa-
suseos kuumennetaan edelleen noin $420 \text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilaan
sähkölämmittimessä 24, minkä jälkeen se kuljetetaan kata-
20 lyyttireaktorin 26 läpi, jossa noin 96 %:a kaasun SO_2 :sta
hapetetaan SO_3 :n muotoon tunnettua tyyppiä olevan rikkihap-
pokatalyytin avulla, joka sisältää vanadiinia ja kaliumia
aktiivisina komponentteina. Sitten kaasu jäähdytetään läm-
mönvaihtimessa 28 noin $250 \text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilaan (T_1) ennen sen
25 saapumista rikkihappojähdyttimeen, joka koostuu yksinker-
taisesta lasiputkesta 30, jonka pituus on 6 m, sisähalkai-
sija 36 mm ja ulkohalkaisija 40 mm. Putken ylimmät 5,4 m
on kapseloitu isompaan putkeen 32, jonka kautta jäähdytys-
ilma kulkee puhaltimeen 34 saaden aikaan sen, että kaasu-
virta putkessa 30 jäähdytetään vastavirtaan uloimman put-
30 ken ilmavirtaan nähden. Ulompi putki on eristetty 100 mm:n
paksuisella mineraalivillalla. jäähdytysilma voidaan tuoda
jonkin venttiilin 36, 38, 40 ja 42 kautta; tällöin jäähdy-
tysvyöhyke voidaan säätää 5,4:ksi, 4,95:ksi, 4,55:ksi tai
35 4,05:ksi metriksi, mainitussa järjestyksessä. Jäähdytysil-

man virtausolosuhteet sopeutetaan siten, että lämmönsiirtoarvo (hv) puken ulkopuolella on kuten teollisen laitoksen vastaavassa putkessa.

5 Kuvio 4 esittää yhtä useista mahdollisista suodattintyypeistä, joita voidaan käyttää koelaitoksessa. Kuvio 4 vastaa identtisesti kuvaa 3 DK-patenttihakemuksessa no 2 989/88 ja suodatin on nimetty suodatin A:ksi. Se koostuu sylinterinmuotoisesta lasiputkesta, jota tämän jälkeen kutsutaan suodatinpanokseksi 50, ja jonka sisähalkaisija on 46 mm ja pituus 200 mm. Suodatinpanoksen 50 pohjassa on 10 kaula 52, jonka ulkohalkaisija on 40 mm; ulkoapäin tiukasti sopivan "Teflon"^R-holkin 54 avulla se on yhdistetty lasiputkeen 30, jolla on sama ulkohalkaisija. Suodatinpanoksen avulla aikaansaatu paineen aleneminen mitataan haara- 15 putken 56 avulla, joka johtaa holkin läpi. Suodattimen väliaine 58 asetetaan suodatinpanokseen; se koostuu fluorihiilipolymeerilangoista, joiden paksuus on 0,3 mm ja ne on kudottu kankaaksi, jonka leveys on noin 150 mm, ja kangas on rullattu panokseen sopivaksi. Rullan halkaisija 20 on sama kuin suodatinpanoksen sisähalkaisija. Lankamateriaali käsittää noin 7 %:a rullan tilavuudesta. Kun kaasussa mukana olevat rikkihappopisarat liikkuvat ylöspäin rullan läpi, pisarat tarttuvat kiinni ja kerääntyvät isoiksi pisaroiksi, jotka virtaavat alaspäin kaasua vastaan ja kulkevat edelleen alaspäin lasiputkessa. 25

Muutamia koetuloksia on esitetty DK-patenttihakemuksessa no 2 989/88, osittain taulukoiden avulla. Osa tuon hakemuksen taulukosta 1 toistetaan tuonnempana taulukkona 1; siinä T_1 on kaasun lämpötila sen tullessa sisään putkiin, m/s tarkoittaa suodattimen läpi kulkevan kaasun nopeutta ilmaistuna metreinä sekuntia kohden, ja Δp on paineen aleneminen kaasun kulkiessa suodattimen läpi, ilmaistuna MPa:na (megapascalina). T_2 :llä, TA_1 :llä ja TA_2 :lla on edellä annetut merkitykset. 30

Kun nämä kokeet toistettiin, havaittiin yllättäen, että muuten muuttumattomissa toimintaolosuhteissa mitattiin huomattava happosumupitoisuuden väheneminen suodattimen jälkeen, kun savukkeen savua, jauhinkiven kipinöitä tai sähköhitsauksen savua jne lisättiin ilmaan, joka syötettiin puhaltimeen 20 (kuvio 3); tai kun lisättiin savua, joka saatiin poltettaessa hiilivetyjä, joiden molekyyllissä oli enemmän kuin kaksi hiiliatomiä, edellyttäen että ilman ja polttoaineen suhde säädettiin siten, että liekki muuttui heikosti loistavaksi. Kun lisättiin suuria määriä savua, happosumupitoisuus lisääntyi jälleen voimakkaasti suodattimen jälkeen. Taulukossa 1 esitetyissä kokeissa happosumupitoisuuteen suodattimen jälkeen saattoi myös vaikuttaa voimakkaasti pelkästään näissä kokeissa käytetyn puhaltimen 20 kuormituksen muuttaminen; puhallin oli tavallinen "Nilfisk"^R-kotipölynimuri, joka oli varustettu kommutaattorimoottorilla, joka jäähdytettiin kuljettamalla ilmaa puhaltimeen. Kaasussa olevien rikkihappopisaroiden määrä suodattimien jälkeen väheni huomattavasti, kun moottorin kuormitusta lisättiin kuristamalla venttiiliä, joka oli asetettu ilmavirtaan joko ennen puhallinta tai sen jälkeen. Suuremmalla kuormituksella kommutaattorit kipinöivät enemmän, jolloin suurempi määrä kivihiili- ja metallihiukkasia vapautuu ilmaan kosketuksen ja moottorin roottorin sähköisestä pisteestä. Näitä havaintoja kuvataan yksityiskohtaisemmin seuraavassa.

Happosumun mittaukset suoritettiin jatkuvatoimisella fotometrisellä aerosolimittarilla, joka kalibroitiin toistuvasti kaasun H₂SO₄-pitoisuuden kemiallisten määritysten avulla; määritykset tehtiin käyttäen menetelmää, joka on kuvattu EPA-direktiivissä EPA-600/3-84-056 (Huhtikuu 1984). Toimintaolosuhteet, jotka koskivat jäähdytysvyöhykkeen virtausta, lämpötiloja ja pituutta, valittiin taulukosta 1 ja toistettiin nyt vaihtelemalla tiivistyshiukkasten pitoisuuksia.

Toistamalla koe no 1-1 havaittiin seuraavat H₂SO₄-pitoisuudet kaasussa suodattimen A jälkeen.

5 a) 6 - 10 ppm käytettäessä puhdasta sisääntuloilmaa ja samaa moottorin kuormitusta kuin alkuperäisessä esimerkissä;

b) happosumu väheni noin 1 ppm:ään lisättäessä kuormitusta lähelle moottorin kuormitusrajaa, minkä jälkeen happosumu näytti lisääntyvän uudelleen ylikuormitettaessa moottoria;

10 c) 50 - 100 ppm puhtaan ilman avulla käytettäessä edellä mainitun pölynimurin sijasta puhallinta, jossa ilma ei joutunut kosketukseen moottorin kanssa. Sisääntuloilman puhdistaminen pussiletkusuodattimessa ei muuttanut huomattavasti happosumupitoisuutta.

15 Seuraavissa esimerkeissä käytettiin puhallinta, jossa ilma ei joutunut kosketukseen moottorin kanssa.

20 d) Happosumun määrä väheni uudelleen 0 - 1 ppm:ään H₂SO₄:ää suodattimen jälkeen, kun syöttökaasuun, jonka määrä oli 14 Nm³/h, lisättiin muutama cm³/s hitsaussavua, jota saadaan sähköhitsauksesta käytettäessä esim. rautaelektrodeja. Suuremmat määrät hitsauskaasua kuitenkin lisäsivät happosumua voimakkaasti. Lisättäessä noin 100 cm³/s hitsaussavua happosumun määrä lisääntyi melkein 1 000 ppm:ään, mikä tarkoittaa, että sisääntulosta putkeen kulkevan kaasun kaikki H₂SO₄ kulki suodattimen A läpi. Toinen suodattimen suoritusmuoto, jota merkitään B1:llä, paineen alenemisen ollessa sama kuin suodattimessa A, ei ollut tehokkaampi kuin suodatin A, mutta suodatin B2 (A, B1 ja B2 viittaavat suodattamiin, joita käyttiin patenttihakemuksessa DK 2 989/88) poisti happosumun 50 - 100 ppm:ään suodattimen jälkeen, kun hitsaussavun määrää yliannosteltiin.

30 e) Happosumun määrä väheni myös alle 1 ppm:ään H₂SO₄:ää lisättäessä syöttökaasuun rautasulfaattihiukkasten aerosolia, joka oli valmistettu aerosolista ja 20 %:sen

35

rautasulfaattiliuoksen pisaroista, jotka oli atomisoitu paineilman avulla, minkä jälkeen pisaroiden vesipitoisuus haihdutettiin 300 °C:n lämpötilassa, ennen kuin kiinteä jäännös lisättiin kaasuun. Rautasulfaattiliuosta oli välttämätöntä atomisoida 5 - 10 cm³/min, jotta saavutettiin optimaalinen haposumun poistuminen.

f) Kun kaasuun lisättiin ennen SO₂-reaktoria savua, joka saatiin poltettaessa öljypolttimessa dieselöljyä, saatiin kuviossa 2 kuvattu vaikutus haposumupitoisuuteen aerosolisuodattimen jälkeen. Lisättäessä noin 5 % öljysavua lauhdutusputkeen kulkevaan kaasuun, haposumun määrä väheni 0 - 1 ppm:ään, kun taas suurempien öljysavumäärien lisääminen sai aikaan sen, että haposumupitoisuus suodattimen jälkeen lisäntyi useisiin satoihin ppm:ään H₂SO₄:ää. Vähentämällä ilman ylimäärää liekissä siten, että liekki muuttuu keltaisemmaksi kuitenkin nokeamatta sanottavasti, öljysavun (pilkkuviiva kuviossa 2) määrä, joka tarvitaan haposumupitoisuuden vähentämiseksi minimiarvoon 0 - 1 ppm, aleni. Tämä osoittaa, että savun erittäin pienet kivihiilihiukkaset toimivat tiivistymishiukkasina ja että hiukkaset kokonaisuudessaan tai osittain kulkevat palamatta SO₂-reaktorin läpi, jossa SO₂:n katalyyttinen hapettaminen tapahtuu.

g) Propanin ja butaanin polttamisesta saatavalla savulla on olennaisilta osin sama vaikutus haposumuun kuin öljyn poltosta saatavalla savulla. Etaanin poltosta saatavalla savulla di heikompi vaikutus ja se oli aktiivinen vain ilman alimäärän vallitessa. Metaanin poltosta saatavalla savulla ei ollut vaikutusta haposumuun, ei edes ilman alimäärän vallitessa, johtuen ilmeisesti siitä, että metaanil liekki ei saanut aikaan hiilihiukkasten tuotantoa tässä kokeessa.

h) Kun kaasuvirtaan asetettiin ennen SO₂-reaktoria hyvin tehokas pussiletkusuodatin, jossa oli "Teflon"^R-membraani, joka pidättää kaikki hiukkaset, jotka ovat kooltaan

yli noin 0,01 μm , H_2SO_4 :n määrä oli aerosolisuodattimen jälkeen 50 - 100 ppm huolimatta siitä, kuinka paljon ilmaa oli lisätty ennen pussiletkusuodatinta kipinöivästä kommutaattorimoottorista, hitsaussavuna tai hiilivetyjen poltosta saatavana savuna, kuten kohdissa f) ja g) on kuvattu. Tämä osoittaa, että vain hiukkaset saivat aikaan juuri selostettujen kokeiden yhteydessä osoitetun vaikutuksen H_2SO_4 -pitoisuuteen kaasussa aerosolisuodattimen jälkeen.

Muissa kokeissa, joissa toistettiin patenttihakemuksen DK 2 989/88 taulukoissa 1, 2 ja 3 esitetyt toimintaolosuhteet, havaittiin, että tällaisissa olosuhteissa täytyy ottaa huomioon edellä esitetyt ehdot (1), (2) ja (3), mutta niitä ei voida siirtää suoraan menetelmään, joka tunnetaan esimerkiksi patentista DK 145 457, ja jossa jäähdytysneste on nesteytetty rikkihappo.

Hiukkasten lisääminen kaasuun muuttaa vain lämpötila-alueen laajuutta ja saavutettavissa olevaa rikkihapon minimipitoisuutta aerosolisuodattimen jälkeen. Tämä johtuu siitä, että syöttökaasussa joko liian pieni tai liian suuri hiukkaspitoisuus kaventaa lämpötila-aluetta ja lisää saavutettavissa olevan H_2SO_4 :n minimipitoisuutta suodattimen jälkeen ja/tai vähentää paineen alenemista suodattimella, mikä on välttämätöntä H_2SO_4 :n tietyn minimipitoisuuden saavuttamiseksi. Sattumalta on vahvistettu, että happosumun poistolla on suurin herkkyys vaihteluille kaasun hiukkapitoisuudessa H_2SO_4 :n konsentraatioiden ollessa alle noin 0,5 %:a syöttökaasussa ja että optimaalinen hiukkaskonsentraatio lisääntyy melkein suhteessa H_2SO_4 -konsentraatioon noin 0,5 %:iin saakka H_2SO_4 :ää syöttökaasussa. Suuremmissa H_2SO_4 -konsentraatioissa tarvittavien kiinteiden aineiden konsentraatio happosumun minimoimiseksi näyttää lähestyvän nollaa. Kun syöttökaasussa H_2SO_4 :n määrä on 6 %:a, hiukkasten konsentraation vaikutus voidaan yhä nähdä ja sillä näyttää olevan optiminsa konsentraation ollessa 2 - 10 kertaa optimaalinen hiukkaskonsentraatio, kun

rikkihapon määrä on 0,5 %:a. On havaittu, että rikkihapon määrän ollessa 6 %:a ja syöttökaasun virran ollessa alle 11 Nm³/h lasiputkea kohden (jonka sisähalkaisija on 36 mm) optimaalisten lämpötilaolosuhteiden vallitessa ja hiukkaspitoisuuden ollessa optimissa, on mahdollista saavuttaa rikkihappopitoisuus, joka on alle 10 ppm:ää putkesta poistuvassa kaasussa suodattamatta sitä putkessa tai putken jälkeen.

Tähän mennessä suoritetuissa kokeissa ei ole ollut mahdollista mitata absoluuttisesti lisättyjen hiukkasten määrää tai kokoa kuvatuissa kokeissa. Hiilivetyjen polton avulla tuotetun optimaalisen savun hiukkaspitoisuus ei antanut lainkaan autereisuutta tai autereisuus oli heikosti näkyvissä savussa, kun taas aktiivinen hitsaussavu tai tupakansavu ovat sinertäviä, mikä osoittaa, että hiukkasten täytyy olla pienempiä kuin noin 0,6 µm. "Teflon"^R -membraanisuodatin, jota on selostettu edellä kohdassa h), poistaa valmistajan mukaan hiukkaset, jotka ovat pienempiä kuin 0,01 µm, mutta yritykset tutkia öljysavun ja hitsaussavun hiukkasia, jotka jäävät tällaiseen suodattimeen, epäonnistuivat, koska hiukkaset mahdollisesti tunkeutuivat suodattimeen. Kuitenkin voidaan arvioida hiukkasten optimaalinen konsentraatio seuraavan hiukkasten toimintamallin perusteella:

Sillä aikaa kun rikkihappo tiivistyy putkissa, H₂SO₄-höyry kaasufilmissä putken seinän pinnalla ylijäähtyy. Aidon kaasufilmin tapauksessa tiivistyvä rikkihappohöyry diffundoituu tämän ylijäähtyneen kaasufilmin läpi ja tiivistyy putken seinän pinnalle. Rikkihappohöyryä ei voida luultavasti ylijäähdyttää enempää kuin 10 - 30 °C-astetta kastepisteen alapuolelle (rikkihapon matalan pintajännityksen takia), ennen kuin rikkihappopisaroiden spontaani tiivistyminen tapahtuu ylijäähdytetyssä filmissä. Ylijäähdytetty happohöyry jatkaa tiivistymistä näihin pisaroihin ja sen kulkiessa ylöspäin putkessa ne kasvavat

kooltaan siten, että ne joko työntyvät putken seinämille tai ne voidaan helposti poistaa karkealla pisarasuodattimella putken yläpäässä; edellyttäen, että ei ole muodostunut liian paljon pisaroita suhteessa happohöyryn määrään pisaroiden kasvun päättyessä. Lisääntynyt lämpötilaero putkessa olevan kaasun ja putken seinän toisella puolella olevan jäähdytysaineen välillä lisää filmin ylijäähtymistä ja siten pisaroiden lukumäärää; tämä saa aikaan, varsinkin H_2SO_4 :n pitoisuuksien ollessa matalia syöttökaasussa, että pisarat eivät saavuta vähintään $2 \mu m$:n kokoa, mikä on olennaista, jotta ne voitaisiin erottaa pisarasuodattimella aiheuttaen samalla paineen alenemisen alle $1 kPa$:n paineeseen. On vaikeata valvoa tätä spontaania tiivistymistä kaasufaasissa ja se saa aikaan prosessin käytön ankaria rajoituksia; nämä rajoitukset voidaan välttää lisäämällä syöttökaasuun kontrolloidusti hiukkasia, jotka toimivat tiivistymisytiminä rikkihappopisaroiden optimaalisen lukumäärän muodostamiseksi täsmällisesti. Kun liian paljon hiukkasia on läsnä, muodostuu liian paljon pisaroita, jolloin muodostuu vaikeasti suodatettavissa oleva haposumu; jos toisaalta liian vähän hiukkasia on läsnä, ylikyllästyminen tai ylijäähtyminen on liian suurta ja saa aikaan spontaanin tiivistymisen.

Ei näytä siltä, että esiintyisi rajoituksia kiinteiden hiukkasten kemiallisen koostumuksen suhteen tai niiden koon suhteen, jotta ne psytyisivät toimimaan tiivistymisytiminä. Kuitenkin niiden pitäisi olla mahdollisimman pieniä, jotta ne pystyisivät kulkemaan esimerkiksi katalyyttisen reaktorin läpi, jossa SO_2 hapetetaan, ja jotta ne eivät aiheuttaisi tuotetun rikkihapon aiheuttamaa saastumista sanottavasti.

Perustuen olettamukseen, että jokainen hiukkanen muodostaa pisaran, voidaan helposti laskea alla olevasta kaavasta, että tarvitaan esimerkiksi $2,6 \times 10^{11}$ hiukkaa t/Nm^3 tiivistämään $0,1 \%$:a syöttökaasun H_2SO_4 :sta rikkihap-

popisaroina, joiden koko on 3 μm , jolloin pisarat erotetaan suodattimessa rikkihapon konsentraation ollessa 75 % ja tiheyden 1,6 g/cm^3 . Mitä tulee suuruusmääräyksiin, tämä on sopusoinnussa kokeen d) kanssa, joka on selostettu edellä ja toteutettu käyttäen hitsaussavua. Sallittu hitsaussavu sisälsi noin 1 g rautaoksidia/ Nm^3 , keskimääräisen halkaisijan ollessa luultavasti 0,1 μm . Siten savu sisälsi noin 6×10^{14} hiukkasta/ Dm^3 ; tämä vastaa hiukkaslisäystä, joka on noin 1,6 cm^3 hitsaussavua/s, jotta saadaan $2,6 \times 10^{11}$ hiukkasta/ Nm^3 14 Nm^3 :ssä/h putkeen menevää syöttökaasua. Huolimatta tällaisten laskelmien suuresta epävarmuudesta, tämä on yhdenmukaista kokeellisesti todettuun nähdessä. Ainakin voidaan vetää melko varmasti johtopäätös, että rikkihappopisaroiden erottamiseksi optimaalisesti pitäisi lisätä $10^9 - 10^{12}$ hiukkasta/ Nm^3 putkiin menevää syöttökaasua/0,1 %:a rikkihappohöyryä syöttökaasussa. Nesteytetyn rikkihapon puhtauden takia on tärkeitä, että tiivistämishiukkaset ovat pieniä. Esimerkiksi $2,6 \times 10^{11}$ hiukkasta, joiden koko on 0,1 μm /0,1 %:a rikkihappoa kaasussa, antaisi 80 ppm:ää painon mukaan "rautaoksidia" nesteytetyssä rikkihapossa, mutta 0,05 μm :n kokoiset hiukkaset antaisivat 10 ppm rautaoksidia happoon.

Keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaan kaasuseos jäädytetään pääasiallisesti pystysuorissa, ulkoapäin jäädytettävissä putkissa, joissa syöttökaasu virtaa pohjasta ylöspäin vastavirtaan ulkopuolella olevan jäädytysnesteeseen suuntaan nähden, jäädytysnesteessä edullisesti kaasumaista.

Tarkoituksenmukaisesti jokaisen putken yläpäähän tai lähelle sitä on asennettu kaasutiiviisti putkeen nähden laite kaasussa läsnä olevien rikkihappopisaroiden erottamiseksi. Laite tulisi olla järjestetty siten, että pisarat virtaavat takaisin, alaspäin putkessa.

Suhde n:n (= hiukkasten tai pisaroiden lukumäärä/ Nm^3 kaasua), c:n (= hiukkasten tai pisaroiden lukumäärä kaa-

sussa ilmaistuna g:ina/Nm³), σ :n (hiukkasten tai pisaroiden tiheys ilmaistuna g:ina/cm³) ja d:n [=hiukkasten tai pisaroiden halkaisija ilmaistuna cm:inä (1 cm = 10 000 μ m)] välillä on

5

$$(4) n = 6c/(\sigma \pi d^3) \text{ lukumäärä/Nm}^3$$

Rikkihappopisaroiden konsentraatio c kaasussa lasketaan lausekkeesta:

10

$$(5) c \text{ (rikkihappopisarot) } = 4\,380 \times \alpha/\beta \text{ g pisaroita/Nm}^3$$

jossa α on H₂SO₄-höyryn prosenttiosuus tilavuudesta vastaten c:tä olettaen, että pisarat oli kaikki haihdutettu, ja β on H₂SO₄:n prosenttiosuus painon mukaan pisaroissa (β on tyypillisesti 75 paino-%:a H₂SO₄:ää).

15

Jotta kaasussa ei olisi tiivistymisen aikana liian suurta määrää hiukkasia, on mahdollista puhdistaa kaasun kiinteistä hiukkasista ennen kuin kiinteitä hiukkasia lisätään, kuten on selostettu, edullisesti pussiletkusuo-

20

dattimen avulla. Käytännössä on tarkoituksenmukaista lisätä keksinnön mukaisesti kiinteät hiukkaset kaasuvirtaan, joka sisältää SO₂:a ja stökiometrisesti ylimäärin H₂O:ta, ja sitten kuljettaa kaasuvirta tämän seoksen kanssa rikkihappokatalyyttikerroksen läpi 360 - 500 °C:n lämpötilassa SO₂:n hapettamiseksi SO₃:ksi, joka hydratoituu vesihöyryn vaikutuksesta, ja haluttaessa kaasuvirta jäähdytetään lämpötilaan, joka 0 - 200 °C-astetta rikkihapon kastepisteen ylä-

25

30

puolella, ennen kuin se syötetään rikkihappotorniin. Edullisesti hiukkaset lisätään sekoittamalla savua, joka saadaan molekyyliä kohden vähintään 2 hiiliatomia sisältävien hiilivetyjen poltosta, polttimen ilman ja polttoaineen suhteen ollessa λ tai hiilivetyjen lisättävää määrää säädellään automattisen säätösilmukan avulla, joka

35

käsittää analyysoittorin kaasun rikkihappopisaroiden pitoisuuden mittaamiseksi sen jälkeen, kun se on poistunut rikkihappotornista tai laitteen rikkihappopisaroiden erottamiseksi, analyysoittorin signaalien säätäessä ja korjattaessa keskeytymättömästi λ :aa tai lisättävän savun määrää siten, että varmistetaan, että rikkihappopisaroiden pitoisuus kaasussa jää mahdollisimman pieneksi sen ollessa edullisesti alle 10 ppm H_2SO_4 :ää poistokaasussa.

Kun kattilasta tuleva savukaasu sisältää suuren konsentraation hiukkasia, joiden koko on alle 1 μm , asian usein ollessa näin poltettaessa kivihiilipölyä, on myös keksinnön mukaisesti mahdollista saada rikkihappojäähdyttimeen menevään kaasuun haluttu määrä tiivistymishiukkasia lisäämällä kontrolloidusti pieniä hiukkasia savukaasusta seuraavan menetelmän mukaisesti: Lentotuhkaa sisältävä kattilan kaasu jaetaan virtaan, normaalisti päävirtaan, josta kaikki tai lähes kaikki hiukkaset poistetaan tehokkaalla pussiletkusuodattimella, esimerkiksi pussiletkusuodattimella, joka on varustettu "Teflon"^R-membraaneilla, ja toiseen, normaalisti pienempään virtaan, jota säädellään edellä kuvatulla tavalla ja joka ohittaa suodattimen ja sekoitetaan sitten päävirtaan ennen rikkihappojäähdytintä. On erityisen tarkoituksenmukaista sekoittaa mainittu toinen virta ensimmäiseen virtaan ennen SO_2 -reaktoria sen SO_2 -pitoisuuden hapettamiseksi SO_3 :ksi, ja lisäksi poistaa pienemmän virran karkeat hiukkaset, joiden koko on noin 1 μm , esimerkiksi syklonissa tai pienellä sähköstaattisella suodattimella, koska karkeat hiukkaset kerrostuvat SO_2 -reaktorissa ja myös saastuttavat nesteytynyttä rikkihappoa auttamatta olennaisesti tiivistymistä.

Kuitenkin voi olla edullista lisätä hiukkaset metallista tai metallioksideista valokaressa tuotetun savun muodossa, jolloin lisättyjen hiukkasten määrää aikayksikköä kohden säädellään siten, että saavutetaan rikkihappopisaroiden minimipitoisuus kaasuun sen jälkeen, kun se on

poistunut putkesta tai rikkihappopisaroiden erotuslaitteesta.

On osoittautunut erityisen edulliseksi, että hiukkaset lisätään polttamalla silikoniöljyjä seoksena hiilivetympolttoainevirran kanssa (tässä määrittelyssä virta tarkoittaa joko nestemäistä tai kaasumaista olomuotoa) polttimessa siten, että polttimesta tuleva savu sisältää SiO_2 -hiukkasia. Savu sekoitetaan savukaasuun ennen kuin se saapuu rikkihappotorniin; jolloin hiukkaset lisätään edullisesti kuvion 1 pölysuodattimen 4 ja puhaltimen 20 välillä. Poltettaessa tällä tavoin dieselöljyä seoksena 0,05 - 0,5 paino-%:n kanssa silikoniöljyä tai sekoitettaessa siloksaanihöyryjä, joiden höyrinpaine on yli 0,001 kPa, polttoilmaan, joka kulkee polttimeen, on tarpeellista lisätä noin 4×10^{-8} g SiO_2 :a/ Nm^3 savukaasua, joka sisältää 0,1 %:a H_2SO_4 -höyryä, happosumun optimaalisen erottamisen saavuttamiseksi; tämä vastaa SiO_2 -hiukkasten noin 50 Å:n (Ångström-yksikkö) halkaisijaa.

Taulukko 1

Kokeet, joissa syöttökaasu sisälsi 1 000 ppm H_2SO_4 :ää + 7 % H_2O :ta. $T_d > 185$ °C. $TA_2 > 155$ °C. Kastepiste on 109 °C, kun 2 ppm H_2SO_4 :ää ja 7 %:a H_2O :ta.

Esim. no.	syöttö- virta Nm ³ /h	Jääh- dytys- vyö- hyke m	T_1 °C	T_2 °C	TA_1 °C	H_2SO_4 , ppm		suodat- timen jälkeen	m/s	Δp	
						TA_2 °C	ennen suoda- tinta				
1-1	14	5,4	250	100	20	194	600	8	3,2	8	0,8
1-2	14	4,95	250	100	20	184	600	8	3,2	8	0,8
1-3	14	4,5	250	100	20	170	700	10	3,2	8	0,8
1-4	14	4,05	250	100	20	151	700	40	3,2	8	0,8
1-5	14	4,05	250	95	20	138	700	200	3,2	8	0,8
1-6	14	4,05	250	90	20	124	800	400	3,1	8	0,8
1-7	14	5,4	230	70	20	150	600	30	2,9	7	0,7
1-8	14	4,5	250	70	20	145	700	100	2,9	7	0,7
1-10	18	5,4	250	100	20	173	900	6	4,1	12	1,2
1-11	9	4,5	250	100	20	198	150	10	2,05	4	0,4
1-12	9	4,05	250	100	20	193	200	12	2,05	4	0,4
1-13	9	4,05	250	100	20	193	200	5	2,05	8	0,8
1-14	14	5,4	250	112	50	188	600	20	3,3	9	0,9
1-15	14	5,4	250	112	20	205	700	15	3,3	9	0,9
1-16	14	5,4	280	100	20	200	700	8	3,2	8	0,8
1-17	14	5,4	250	100	10	201	700	10	3,2	8	0,8
1-18	14	5,4	250	100	0	205	800	20	3,2	8	0,8
1-19	14	5,4	250	80	0	177	700	10	3,0	7	0,7
1-21	14	5,4	250	112	50	190	600	5	3,3	6	0,6
1-22	14	5,4	270	125	50	200	600	15	3,4	6	0,6
1-23	14	5,4	270	112	20	220		10	3,3	6	0,6

1) 2)

1) paine esitettyinä mbar:eina

2) paine esitettyinä kPa:eina

Keksinnön teollinen käyttö

Oletetaan, että tämä keksintö tulee olemaan teollisesti tärkeä erityisesti poistettaessa rikkidioksidia pa-
sutusprosesseista ja voimalaitosten savukaasuista, varsinkin keskikokoisten ja suurten voimalaitosten savukaasuis-
5 ta, ja niin tehokkaalla tavalla, ettei juuri lainkaan hap-
posumua pääse ilmakehään. Siten tämä keksintö auttaa suu-
resti vähentämään teollisten alueiden ilman saastumista.

Patenttivaatimukset:

1. Rikkihapon tuotantomenetelmä rikkihappohöyryjen tiivistämiseksi kaasuseoksesta, joka sisältää 0,01 - 10 tilavuusprosenttia H_2SO_4 -höyryä, laskettuna olettaen, että SO_3 on täysin hydratoitunut, ja 0 - 50 tilavuusprosenttia vesihöyryä, jäähdyttämällä suoraan tai epäsuorasti rikkihappotornissa, t u n n e t t u siitä, että ennen kaasun virtaamista sisään torniin siihen lisätään kiinteitä hiukkasia $10^9 - 10^{12}/Nm^3/0,1$ %:a H_2SO_4 -höyryä kaasussa sen saapuessa torniin, laskettuna olettaen, että SO_3 on tällöin täysin hydratoitunut H_2SO_4 :ksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuseoksen jäähdyttäminen tapahtuu täyhteisessä rikkihappotornissa vastavirtaan kiertoliikkeessä olevan, jäähdytysaineena toimivan rikkihapon suuntaan nähden.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuseoksen jäähdyttäminen tapahtuu pääasiallisesti pystysuorissa, ulkoapäin jäähdytettävissä putkissa, joissa kaasuseos virtaa pohjasta ylöspäin vastavirtaan ulkopuolisen jäähdytysaineen suuntaan nähden.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään tiivistettäessä rikkihappohöyryjä, jotka virtaavat tiivistämisen jälkeen alaspäin putkien läpi nestemäisenä, erittäin väkevänä rikkihappona, jolloin mainitut rikkihappohöyryt ovat peräisin syöttökaasusta, joka sisältää 0,01 - 10 tilavuusprosenttia H_2SO_4 -höyryä, laskettuna olettaen kuten patenttivaatimuksessa 1 on esitetty, ja 0 - 50 tilavuusprosenttia H_2SO_4 -höyryä, jolloin syöttökaasu päästetään putkiin pohjasta vähintään rikkihapon kastepisteen lämpötilassa putkessa vallitsevissa paine- ja lämpötilaolosuhteissa, jolloin syöttökaasu jäähdytetään sen virratessa ylöspäin

poistolämpötilaan T_2 , joka on matalampi kuin lämpötila, jossa H_2CO_4 :n höyrynpaine on noin $0,2 \times 10^{-6}$ MPa ja tasapainossa vesihöyryn osapaineen kanssa, joka vallitsee putkien yläpäässä olevassa poistossa, jolloin putket jäädytetään ulkoapäin kasumaisella väliaineella, joka virtaa pääasiallisesti vastavirtaan rikkihappoa sisältävän kaasun suuntaan nähden, jolloin mainittu kaasumainen väliaine kuumeenee $0 - 50$ °C:n sisääntulolämpötilasta TA_1 ulostulolämpötilaan TA_2 tyydyttäen ehdon

10

$$TA_2 > T_d - 30 - 10\alpha^\circ C$$

jossa T_d on rikkihapon kastepiste ilmaistuna putkiin kulkevan kaasun °C -lämpötilana, α on rikkihappohöyryn määrä tilavuusprosentteina, laskettuna olettaen, että kaasussa oleva SO_3 on täysin hydratoitunut H_2SO_4 :ksi.

15

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytetään putkia, joihin jokaiseen on asennettu lähelle huippua, huipun sisään tai huipun päälle kaasutiiviisti putkeen liittyen laite kaasussa mukana olevien rikkihappopisaroiden erottamiseksi, mainittujen pisaroiden virratessa mainitusta laitteesta takaisin, alaspäin putken läpi.

20

6. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lisätään kiinteitä hiukkasia, joiden halkaisija on pienempi kuin $1 \mu m$, edullisesti $0,002 - 0,1 \mu m$.

25

7. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lisätään kiinteitä hiukkasia kaasuvirtaan, joka sisältää SO_2 :a ja stökiometrisen ylimäärän H_2O :ta, mainitun kaasuvirran kulkiessa sen jälkeen rikkihappokatalyyttikerroksen läpi $360 - 500$ °C:n lämpötilassa SO_2 :n hapettamiseksi SO_3 :ksi, jälkimmäisen hydraloituessa vesipitoisen höyryn vaikutuksesta, jolloin kaasuvirta jäädytetään lämpöti-

30

35

35

...

laan, joka on 0 - 200 °C:tta kaasussa olevan rikkihapon kastepisteen yläpuolella, ennen kaasuvirran päästämistä rikkihappotorniin.

5 8. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuotetaan hiukkaset lisäämällä hiilivetyjen poltosta saatavaa savua syöttökaasuun, jolloin polttimessa säädellään jatkuvasti ilman ja polttoaineen suhdetta käyttäen automaattista säätösilmukkaa, joka käsittää analysaattorin kaasussa
10 olevien rikkihappopisaroiden pitoisuuden mittaamiseksi kaasun poistuttua rikkihappotornista tai laitteen rikkihappopisaroiden erottamiseksi, analysaattorin signaalien säätäessä ja korjatessa keskeytymättömästi ilman ja polttoaineen suhdetta λ , jotta varmistetaan, että kaasussa
15 olevien rikkihappopisaroiden pitoisuus saadaan mahdollisimman pieneksi.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuotetaan hiukkaset lisäämällä vähintään kaksi hiiliatomia molekyyliä kohti sisältävien hiilivetyjen poltosta saatavaa savua
20 syöttökaasuun, jolloin lisättävän, hiilivetyjen poltosta saatavan savun määrää säädetään keskeytymättömästi käyttäen automaattista säätösilmukkaa, joka käsittää analysaattorin kaasussa olevien rikkihappopisaroiden pitoisuuden mittaamiseksi sen jälkeen kun kaasu on poistunut rikkihappotornista, tai laitteen rikkihappopisaroiden erottamiseksi, analysaattorin signaalien säätäessä ja korjatessa keskeytymättömästi lisätyn savun määrää, jotta varmistetaan, että kaasussa olevien rikkihappopisaroiden pitoisuus
25 saadaan mahdollisimman pieneksi.
30

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään hiukkaset valokaassa tuotetun metallin tai metallioksidien savun muodossa, jolloin lisättävien hiukkasten määrää aikayksikköä kohden säädellään siten, että kaasu sisältää
35

minimaalisen pitoisuuden rikkihappopisaraita, sen jälkeen kun se poistuu putkesta tai laitteesta, joka erottaa rikkihappopisarat.

5 11. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään hiukkaset metallisuolan liuoksen tai hiukkasten suspension aerosolina, jolloin aerosolin neste haihdutetaan ennen kuin aerosoli saavuttaa rikkihappotornin.

10 12. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa syöttökaasuvirta kuljetetaan SO₂:n katalyyttiseen hapettamiseen, jossa on fossiilisen polttoaineen poltosta saata-
va, pölyä sisältävä savukaasuvirta, t u n n e t t u siitä, että (i) kaasuvirta jaetaan, ennen kuin se saavuttaa katalyyttikerroksen tai se saapuu katalyyttikerroksen ja
15 rikkihappojäähdyttimen välille, virraksi, josta poistetaan olennaisilta osin kaikki hiukkaset, ja toiseksi virraksi, josta poistetaan useimmat hiukkaset, joiden halkaisija on enemmän kuin noin 0,5 µm, ja että (ii) nämä virrat yhdistetään ennen niiden saapumista rikkihappojäähdyttimeen.

20 13. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuotetaan hiukkaset polttamalla yhdessä polttoaineen kanssa silikonia sisältävää komponenttia, joka on valittu luokasta, joka käsittää silikoniöljyt ja siloksaanit, jolloin sili-
25 konia sisältävän aineen poltosta saatava savu lisätään rikkiä sisältävään syöttökaasuun.

Patentkrav:

1. Förfarande vid framställningen av svavelsyra för kondensering av svavelsyraångor från en gasblandning, vilken innehåller 0,01 - 10 volym-% H_2SO_4 -ånga, beräknat under förutsättning att SO_3 är helt hydrerad, och 0 - 50 volym-% vattenånga, medelst direkt eller indirekt avkylning i ett svavelsyratorn, k ä n n e t e c k n a t därav, att innan gasen inströmmar i tornet har den tillförs $10^9 - 10^{12}$ fasta partiklar per $Nm^3/0,1$ % H_2SO_4 -ånga i gasen vid dess inströmning i tornet beräknat under förutsättning, att SO_3 härvid är helt hydrerad till H_2SO_4 .

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att avkylningen av gasblandningen äger rum i ett fyllt svavelsyratorn motströms med den cirkulerande svavelsyran som avkylningsmedel.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att avkylningen av gasblandningen äger rum i huvudsakligen vertikala, på utsidan avkylda rör, i vilka gasblandningen strömmar från botten uppåt motströms i förhållande till ett yttre avkylningsmedel, företrädesvis ett gashaltigt avkylningsmedel.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder det vid kondensering av svavelsyraångorna, vilka efter kondenseringen strömmar nedåt genom rören som flytande, högkoncentrerad svavelsyra, varvid nämnda svavelsyraångor härstammar från en matningsgas, vilken innehåller 0,01 - 10 volym-% H_2SO_4 -ånga, beräknat under förutsättningen, angiven i patentkravet 1, och 0 - 50 volym-% H_2O -ånga, varvid matningsgasen tillåts strömma från botten vid en temperatur vilken motsvarar åtminstone svavelsyrans daggpunkt under i röret rådande tryck- och temeperaturförhållanden, och matningsgasen avkyls sedan medan den strömmar uppåt, till en utgångstemperatur T_2 , vilken är lägre än temperaturen, vid

vilken ångtrycket av H_2SO_4 är ca. 2×10^{-6} MPa och i jämvikt med vattenångans partiella tryck, vilket råder vid rörens övre utlopp, varvid rören avkyls utvändigt med ett gashaltigt medium, vilket strömmar huvudsakligen motströms i förhållande till den svavelsyrhaltiga gasen, varigenom nämnda gashaltiga medium sålunda uppvärms från en inloppstemperatur TA_1 av 0 - 50 °C till en utloppstemperatur TA_2 , vilken uppfyller förhållandet

$$TA_2 > T_d - 30 - 10\alpha \text{ } ^\circ\text{C}$$

vari T_d är svavelsyrans daggpunkt, uttryckt i °C, av gasen, vilken letts till rören och α är svavelsyraångans volym-%, beräknad under antagande, att SO_3 , i gasen är helt hydrerad till H_2SO_4 .

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder rör, vari nära eller i toppen av varje rör anordnats i gastät förbindelse därmed medel för separering av i gasen förekommande svavelsyradroppar, vilka droppar återströmmar från nämnda medel, ner genom röret.

6. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter fasta partiklar med en diameter mindre än 1 μm , företrädesvis 0,002 - 0,1 μm .

7. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter de fasta partiklarna en matningsgasström, vilken innehåller SO_2 och ett stökiometriskt överskott H_2O , varefter nämnda gasström leds genom ett lager av en svavelsyrakatalysator vid en temperatur från 360 - 500 °C för oxidering av SO_2 till SO_3 , vilken sistnämnda hydreras under påverkan av vattenånga och gasströmmen avkyls till en temperatur i området 0 - 200 °C högre än dess svavelsyra-daggpunkt innan den tillåts strömma in i svavelsyratornet.

8. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att partiklarna framställs genom tillsättning av rök från kolväteförbränning till matningsgasen, varvid förhållandet luft/bränsle i brännaren justeras kontinuerligt medelst en automatisk regleringsslinga, vilken innehåller en analysator för mätning av halten svavelsyradroppar i gasen efter att den lämnat svavelsyratornet eller medel för separering av svavelsyradroppar, varvid signaler från analysatorn kontinuerligt justerar och korrigerar luft/bränsle-förhållandet för säkerställande av att halten av svavelsyradroppar i gasen blir så låg som möjligt.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid tillhandlahållande av partiklarna genom tillsättning av rök från förbränningen av kolväten, vilka innehåller åtminstone 2 kolatomer per molekyl, till matningsgas, justeras mängden rök från förbränningen av de tillsatta kolvätena, kontinuerligt medelst en automatisk regleringsslinga, vilken innehåller en analysator för mätning av halten svavelsyradroppar i gasen efter att den lämnat svavelsyratornet eller medel för separering av svavelsyradroppar, varvid signaler från analysatorn kontinuerligt justerar och korrigerar den inströmmade rökmängden för säkerställande av att halten svavelsyradroppar i gasen blir så låg som möjligt.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter partiklarna i form av i en ljusbåge alstrad rök från metall eller metalloxider, varvid mängden tillsatta partiklar per tidsenhet regleras sålunda, att man erhåller en minimängd svavelsyradroppar efter att gasen lämnat röret eller medlen för separering av svavelsyradropparna.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter partiklarna i form av en aerosol av en metallsaltlösning eller

av en partikelsuspension, varvid aerosolvätskan avdunstar innan aerosolen når svavelsyratornet.

12. Förfarande enligt patentkravet 7, vari matningsgasströmmen, vilken letts till katalytisk oxidering av SO₂ är en ström av stofthaltig rökgas från förbränningen av fossilt bränsle, k ä n n e t e c k n a t därav, att (i) gasströmmen innan den når katalysatorbädden eller mellan katalysatorbädden och svavelsyrakondensatorn delas i en ström, från vilken de flesta partiklar med en diameter större än ca. 0,5 µm avlägsnats och att (ii) dessa strömmar förenas innan de når svavelsyrakondensatorn.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man framställer partiklarna genom att ett flytande bränsle förbränns tillsammans med en kiselhaltig komponent, vilken valts bland kiseloljor och siloxaner, varvid rök från förbränningen av den kiselhaltiga komponenten tillsätts den svavelhaltiga matningsgasen.

...

..

...

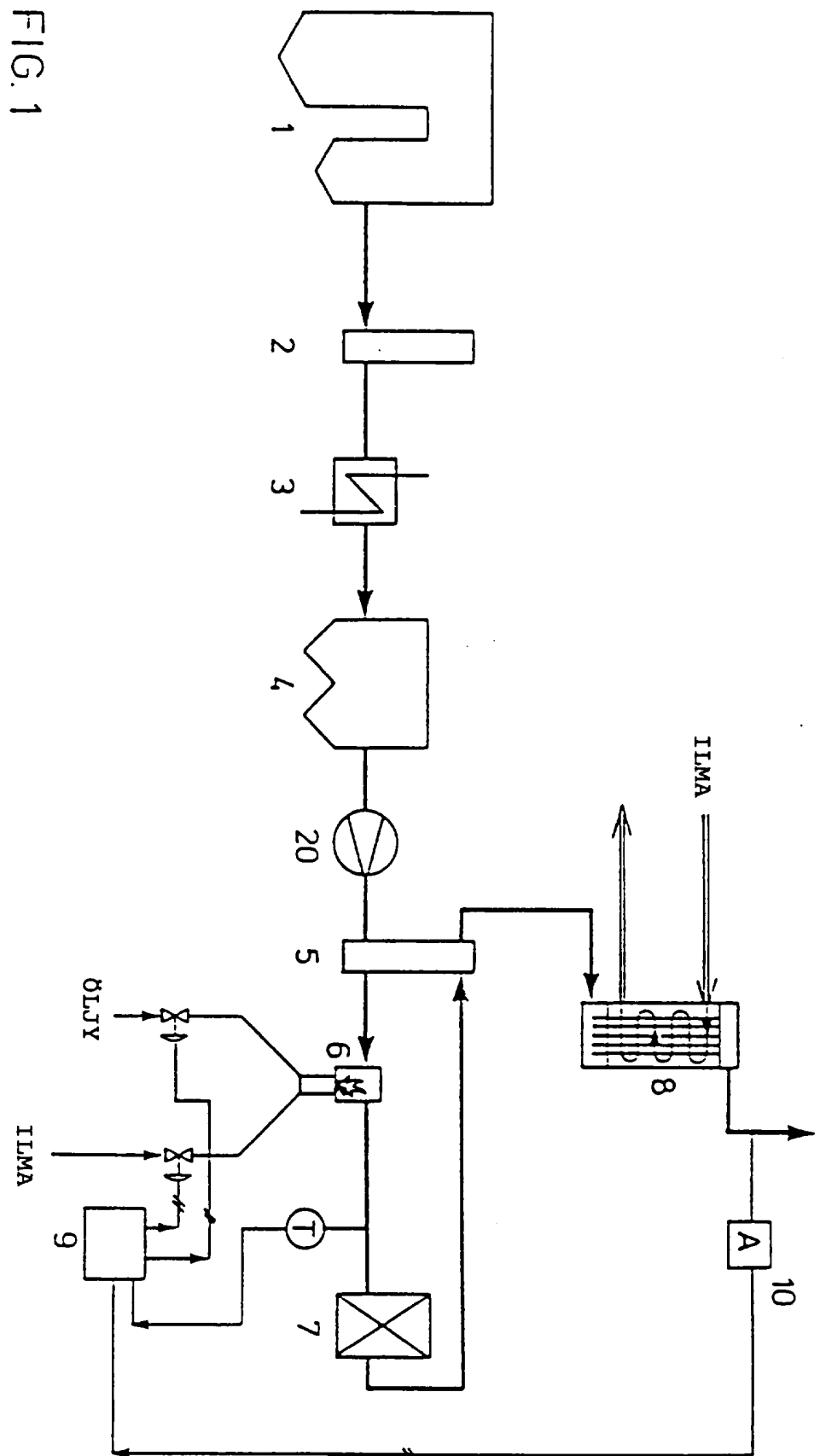


FIG. 1

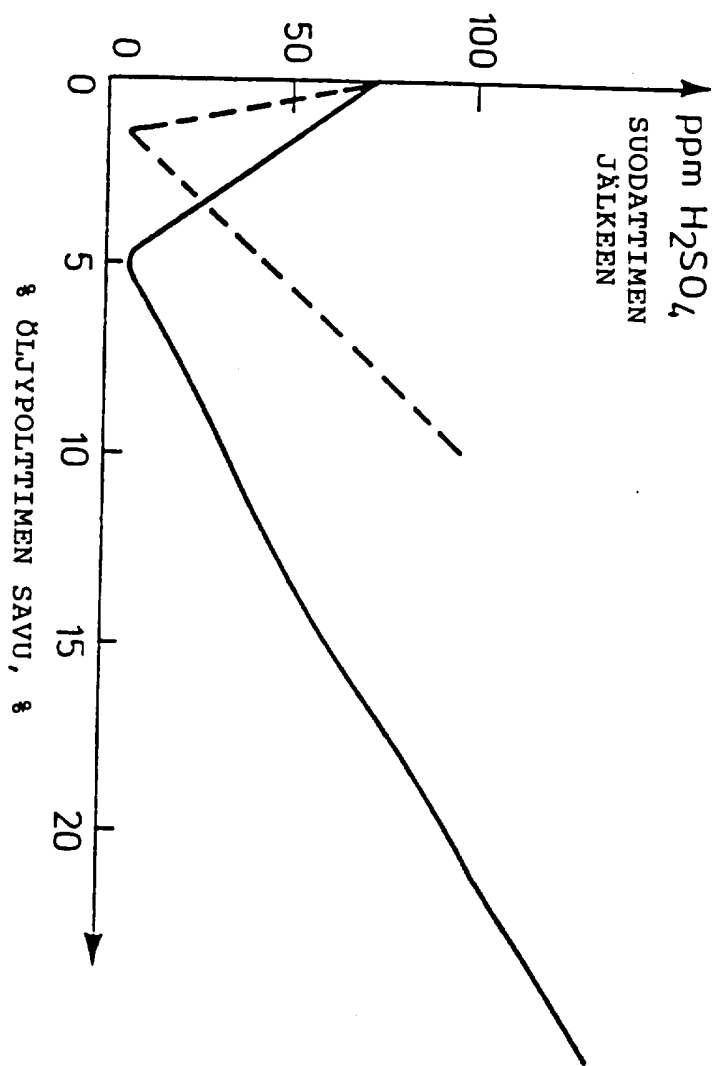


FIG. 2

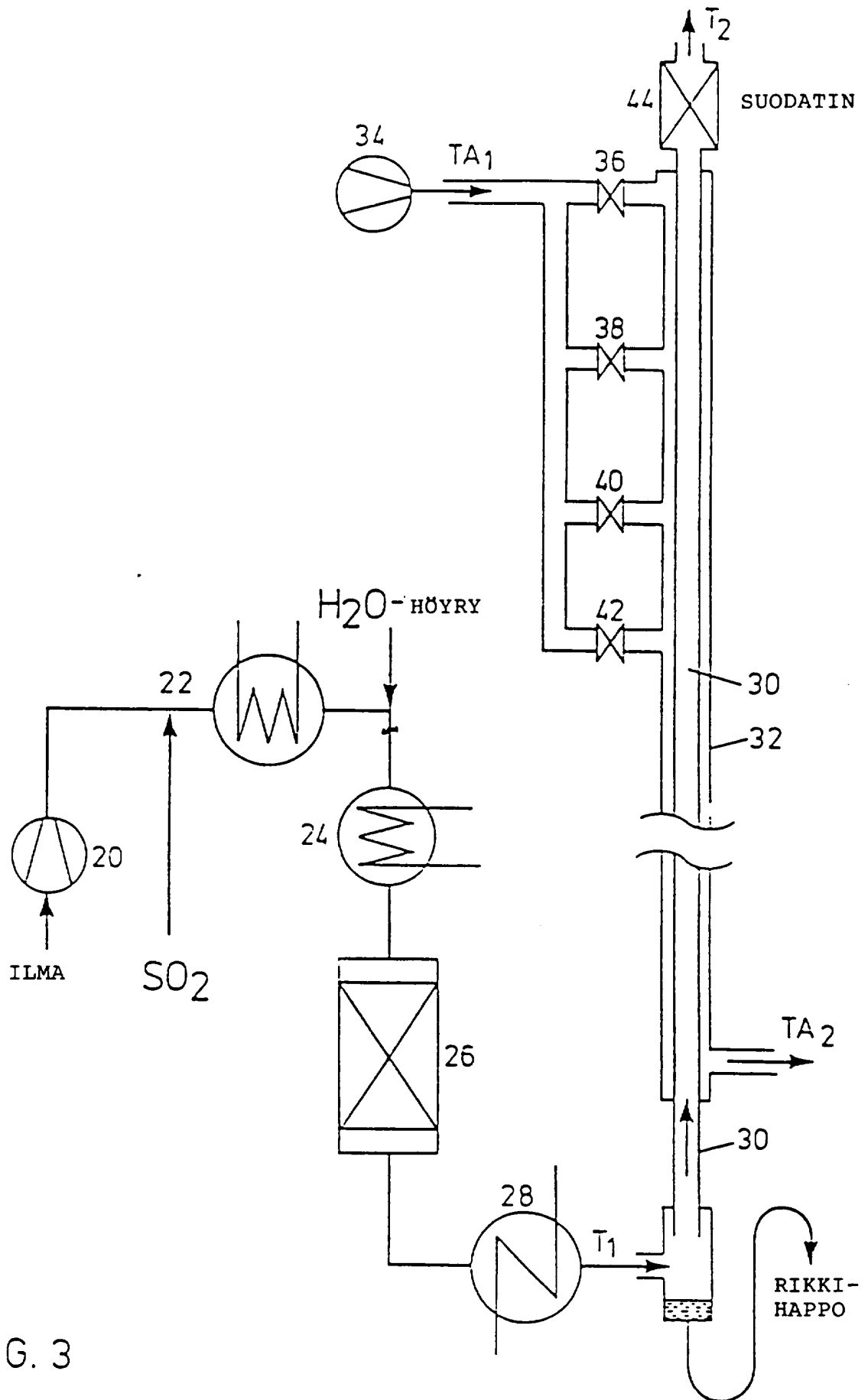


FIG. 3

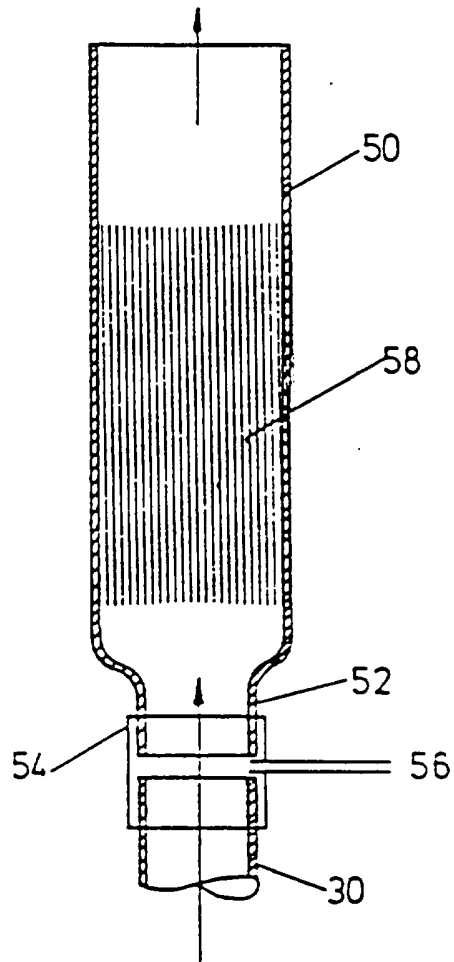


FIG. 4