NORGE [B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 131396

(51) Int. Cl.[2] D 21 C 1/04
D 21 C 11/04

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(21) Patentsøknad nr. 2649/72
(22) Inngitt 25.07.72
(23) Løpedag 24.04.70
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 27.10.70
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 10.02.75

(62) Avdelt fra søknad nr. 1582/70

(30) Prioritet begjært fra: 25.04.-, 18.06.69 og 12.03.70 Finland, nr. 1223/69, 1800/69 og 671/70

(71)(73) YRJÖ SIVOLA,
Cygnaeusgatan 2 B,
Helsingfors 10, Finland.

(72) Søkeren.

(74) Tandbergs Patentkontor A-S

(54) Fremgangsmåte ved fremstilling av hydrogensulfid for anvendelse til forbehandling av flis for H_2S-sulfatkoke-prosessen.

Oppfinnelsen vedrörer en fremgangsmåte ved fremstilling av den H_2S-gass som i H_2S-sulfatmetoden er nödvendig for forbehandling av kokeflisen, og sulfatkokevæske, ved anvendelse av H_2S som ved hjelp av CO_2 er frigjort fra restlut erholdt ved H_2S-sulfatkoking, såvel som Na_2S erholdt ved brenning av CO_2-behandlet restlut.

I den senere tid har man med hell eksperimentert med den såkalte H_2S-sulfatmetoden, hvor flis eller ligninholdige cellulose-materialer forbehandles ved forhöyet temperatur og trykk med H_2S og med en pufferopplösning fremstilt ved å pufre vann eller en vannholdig opplösning eller blanding med Na_2CO_3, grönnlut eller $CaCO_3$ i en koker eller annen egnet anordning, fortrinnsvis i en kontinuerlig prosess. Efter forbehandling fjernes helt eller delvis uomsatt H_2S

og pufferopplösning som ikke er absorbert av flisen, fra kokeren eller en annen egnet anordning, hvorefter sulfatkokeprosessen utföres. Sammenlignet med den normale sulfatmetode utviser H_2S-sulfatmetoden betydelige fordeler, idet masseutbyttet er höyere, mindre aktivt alkali, som NaOH eller Na_2S, er nödvendig ved kokingen, massen blir lysere, den er lettere å male, og dens styrkeegenskaper er höyere, bortsett fra dens rivstyrke.

Fra norsk patentskrift nr. 117827 er det kjent fra polysulfidholdig kokevæske anvendt for oppslutning av celluloseholdig materiale, å gjenvinne svovelinnholdet ved å tilföre CO_2 til svartluten, fulgt av inndampning av denne for frigjöring av H_2S som oxyderes til elementært svovel som anvendes for fremstilling av ny polysulfidholdig kokevæske.

I norske patentskrifter nr. 118973 og nr. 118824 er beskrevet lignende metoder for gjenvinning av svovel for fremstilling av ny polysulfidholdig kokevæske, men ved avdrivning av H_2S med CO_2 fra en natriumsulfidholdig grönnlut erholdt ved opplösning av en smelte dannet ved forbrenning av svartlut fra sulfatprosessen.

Forbehandling av treflis med H_2S i tilknytning til alkalisk koking av treflisen er beskrevet i norsk patentskrift nr. 120713, idet forbehandlingen foregår i nærvær av en alkalisk puffer som er forenelig med oppslutningsvæskene.

En vanskelighet ved den praktiske utförelse av H_2S-sulfatmetoden er å fremstille det til forbehandlingen nödvendige H_2S. Den nedenfor beskrevne oppfinnelse angir en ökonomisk og teknisk forbedret metode ved fremstilling av H_2S og sulfatkokevæske.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte ved fremstilling av H_2S for anvendelse til forbehandling av flis for H_2S-sulfatkokeprosessen, fra svovlet i Na_2S og/eller NaHS i avluten fra H_2S-sulfatkoking ved carbonatisering, og anvendt for fremstilling av H_2S-sulfatkokevæske inneholdende NaOH og Na_2S fra den carbonatiserte avlut, og fremgangsmåten er særpreget ved en kombinasjon av de i og for seg kjente trekk at avluten fra H_2S-sulfatkoking föres til H_2S-frigjöringsreaktoren, at gass inneholdende CO_2 föres til denne reaktor, hvorved en vesentlig del av svovlet i Na_2S og/eller NaHS i avluten frigjöres som H_2S, at den carbonatiserte avlut inndampes og brennes, hvorved erholdes en smelte inneholdende i det vesentlige Na_2CO_3 og Na_2S som opplöses og kaustiseres, og den

erholdte kaustisérte lut anvendes som kokelut i H_2S-sulfatkoket som efterfölger forbehandlingen av flisen, at den frigjorte H_2S-gass föres til en H_2S-absorpsjonsreaktor hvori H_2S omsettes med en egnet kjemisk forbindelse under erholdelse av et reaksjonsprodukt hvorfra konsentrert H_2S frigjöres i en H_2S-desorpsjonsreaktor og gjenvinnes, og at den resterende del av gassen efter forbehandling av flisen föres til absorpsjons- og desorpsjonsreaktoren hvori H_2S i den nevnte gassandel konsentreres sammen med H_2S, frigjort fra avluten för den anvendes pånytil flisforbehandling, hvorved akkumulering av CO_2 i forbehandlingsgassen hindres.

Med "sulfiditet" som anvendt i denne beskrivelse, forstås forholdet av Na_2S til $Na_2S + Na_2CO_3$ i grönnluten, regnet som Na_2O.

Oppfinnelsen kan bedre forstås ved henvisning til den vedlagte tegning som viser et flytskjema for en utförelsesform av fremgangsmåtenifölge oppfinnelsen.

En fremgangsmåte ved fremstilling av hydrogensulfid fra avlut erholdt fra H_2S-sulfatkoking og fremstilling av sulfatkokevæske fra smelten erholdt ved brenning av avluten beskrives under henvisning til tegningen.

Fiberfri avlut fra en H_2S-sulfatkokevæske inndampet til en viss grad i inndamperen 2, og fra hvilkenavlutsåpe, eksempelvis tallolje, fortrinnsvis er fjernet, pumpes gjennom rörledningen 3 til reaktoren 5 hvor H_2S frigjöres fra avluten. Anordningen er slik konstruert at partialtrykket for H_2S i væskefasen forblir höyere enn partialtrykket av H_2S i gassfasen over væskefasen, slik at H_2S-frigjöringen er så fullstendig som mulig. I reaktoren 5 innföres også SO_2-fri forbrenningsgass eller gass fra mesa-ovn gjennom rörledningen 7. Her reagerer CO_2 med natriumsulfider i avluten og fortynnet hydrogensulfid frigjöres. Den fortynnede H_2S-holdige gass som forlater reaktoren 5, föres til H_2S-konsentreringsreaktoren 9. I denne reaktor reagerer H_2S med en egnet kjemisk forbindelse slik at H_2S kan frigjöres fra det dannede reaksjonsprodukt ved hjelp av varme i H_2S-frigjöringsenheten 10, fra hvilken H_2S-fri opplösning tilbakeföres til reaktoren 9. Den frigjorte, sterke H_2S-gass, eventuelt inneholdende noe CO_2, föres gjennom rörledningen 22 for ytterligere anvendelse i metodens forskjellige trinn.

Den kjemiske forbindelse som anvendes for å binde H_2S, og fra hvilken H_2S frigjöres, föres tilbake til reaktoren 9. For å binde

H_2S kan eksempelvis anvendes K_3PO_4 i henhold til følgende reaksjon:

$$K_3PO_4 + H_2S \rightleftharpoons K_2HPO_4 + KHS$$

CO_2-gassen som føres ut av reaktoren 9 og som eventuelt inneholder noe H_2S, kan delvis føres tilbake til den nevnte avlutfriggjöringsreaktor 5 gjennom rörledningene 11 - 12, og resten eller hele gassen fra H_2S-konsentrasjonsreaktoren 9 føres gjennom rörledningen 11 til H_2S-absorpsjonstårnet 14 hvor H_2S i det vesentlige fullstendig absorberes av grönnluten som føres inn i tårnet 14 gjennom rörledningen 13 og der bringes i kontakt med den H_2S-inneholdende gass. Denne anordning kan eksempelvis omfatte et tomt tårn til hvilket gassen helt eller delvis føres inn i den nedre del, og hvor grönnluten pumpes inn via rörledningen 13 i tårnets övre del. Grönnlutens innhold av Na_2S og Na_2CO_3 reagerer med H_2S under dannelse av NaHS og $NaHCO_3$. Gassen som føres ut av tårnet 14 slippes ikke direkte ut i den omliggende atmosfære, men forbehandles på egnet måte for å unngå luftforurensning. Når nesten alt svovel er fjernet som H_2S fra avluten ved hjelp av CO_2, kan alkali- og svoveltap i sulfatanlegget dekkes ved hjelp av Na_2SO_4. Avluten, behandlet med CO_2, tilbakeföres via rörledningen 4 til inndamperen 2. Den konsentrerte avlut som föres ut gjennom rörledningen 6, brennes, og den resulterende smelte, inneholdende i det vesentlige såkalte aktive alkalier, Na_2CO_3 og Na_2S, opplöses, klargjöres og gir såkalt grönnlut som föres inn gjennom rörledningen 13. Grönnluten kaustiseres til å gi såkalt hvitlut i kaustiseringsanlegget 16.

Fra H_2S-frigjöringsenheten 10 föres konsentrert H_2S inneholdende noe CO_2, gjennom rörledningen 22 til beholderen 25, fra hvilken H_2S föres gjennom rörledningen 27 til forbehandlingen av kokeflisen under forhöyet trykk og varme. Grönnluten, anvendt for pufring, erholdes gjennom rörledningen 30. Efter H_2S-forbehandlingen av kokeflisen returneres H_2S-inneholdende gass fra forbehandlingsenheten eller annen satsanordning, delvis gjennom rörledningene 28 og 29 til H_2S-konsentreringsenheten 9, og resten föres til H_2S-beholderen 25. Efter H_2S-fjernelse fjernes forbehandlingsvæsken som ikke er absorbert i kokeflisen fra flisforbehandlingen, og föres til en egnet beholder fra hvilken den kan returneres for fornyet anvendelse ved flisforbehandling, eksempelvis efter tilsetning av ny grönnlut. Inn i en kontinuerlig flisforbehandlingsanordning, fortrinnsvis en med indirekte oppvarming og slik konstruert at forbe-

handlet flis ikke inneholder noen annen opplösning enn den som er absorbert av flisen för den bringes til sulfatkoketrinnet, innföres konsentrert H_2S, inneholdende noe CO_2, fra beholderen 25, og i större mengder enn den som vil forbrukes ved forbehandling av flisen. Samtidig fjernes noe gass fra flisforbehandlingsenheten, i en mengde tilsvarende tilfört overskudd, gjennom rörledningene 28 og 29, og föres til H_2S-konsentreringsreaktoren 9 i den hensikt å forhindre akkumulering av CO_2 under flisforbehandlingstrinnet. På samme måte tilsvarer mengden av pufferopplösning som föres inn i flisforbehandlingsanordningen, den væskemengde som föres med flisen til sulfatkoket.

Sulfiditeten av grönnluten erholdt ved brenning av avluten fra H_2S-sulfatmetoden kan være lavere enn sulfiditeten for grönnlut erholdt ved brenning av avlut fra normale sulfatkok på grunn av den nesten fullstendige fjernelse av H_2S fra avluten ved hjelp av CO_2. Av denne grunn må sulfiditeten for hvitluten som kommer fra rörledningen 21 heves. Dette oppnås ved å före endel av hvitluten 16 gjennom rörledningen 18 og endel av konsentrert H_2S gjennom rörledningene 22 og 23 til anordningen 19 for å heve Na_2S-innholdet, og hvorfra overskudd av H_2S föres gjennom rörledningen 24 til gassbeholderen 25.

Hvis der fra H_2S-sulfatmetodens restlut frigjöres så meget H_2S med CO_2 at sulfiditeten for den grönnlut som erholdes ved brenning av restluten tilsvarer sulfiditeten for den ved H_2S-sulfatmetoden nödvendige kokelut, og da gjenvinningen av H_2S fra koket, blåsingen, inndampningen, kondensatet og fra andre trinn i prosessen er effektive, behöver hvitlutens sulfiditet ikke heves med konsentrert H_2S i anordningen 19. I det tilfelle hvor H_2S frigjort ved hjelp av CO_2 fra restluten fra H_2S-sulfatkoket ikke er tilstrekkelig for forbehandling av flisen og for å heve sulfiditeten av kokevæsken, kan följende fremgangsmåte anvendes: För brenning tilsettes svovel i elementær form eller annen form til avluten som eksempelvis kommer fra rörledningen 6, eller på annen egnet måte i gjenvinningskokeren. Dette gir en höyere sulfiditet i grönnluten. Avhengig av mengden av tilsatt svovel og ökning av grönnlutens sulfiditet er det ikke alltid nödvendig å heve sulfiditeten av opplösningen ved hjelp av konsentrert H_2S i anordningen 19.

I henhold til tegningen fremstilles sulfatkokevæsken slik at hvitluten föres gjennom rörledningen 21 til kokelutbeholderen 26,

til hvilken via rörledningen 20 også tilföres endel av den opplösning hvis sulfiditet er hevet i anordningen 19.

De gasser som frigjöres ved H_2S-sulfatmetoden ved koking, blåsing, inndampning og med damp fra kondensatene eller andre svovelholdige gasser, föres via rörledningen 31 til reaktoren 9, eller de kan brennes i en egnet anordning til SO_2 som reagerer med restlutens alkali, som NaOH, Na_2CO_3 eller $NaHCO_3$, til forskjellige forbindelser av natrium og svovel som returneres til avlutforbrenningen.

I stedet for den SO_2-frie gass som kommer fra mesa-ovnen eller rökgassen, kan man anvende konsentrert CO_2, tidligere fremstilt på kjent måte fra SO_2-fri rökgass eller mesa-ovnsavgass.

Fra avluten erholdt ved vasking av massen kan fortynnet H_2S frigjöres i reaktoren 5 ved hjelp av SO_2-fri rökgass eller avgass fra mesa-ovnen. Likeledes kan ikke-inndampet avlut behandles med konsentrert CO_2.

P a t e n t k r a v

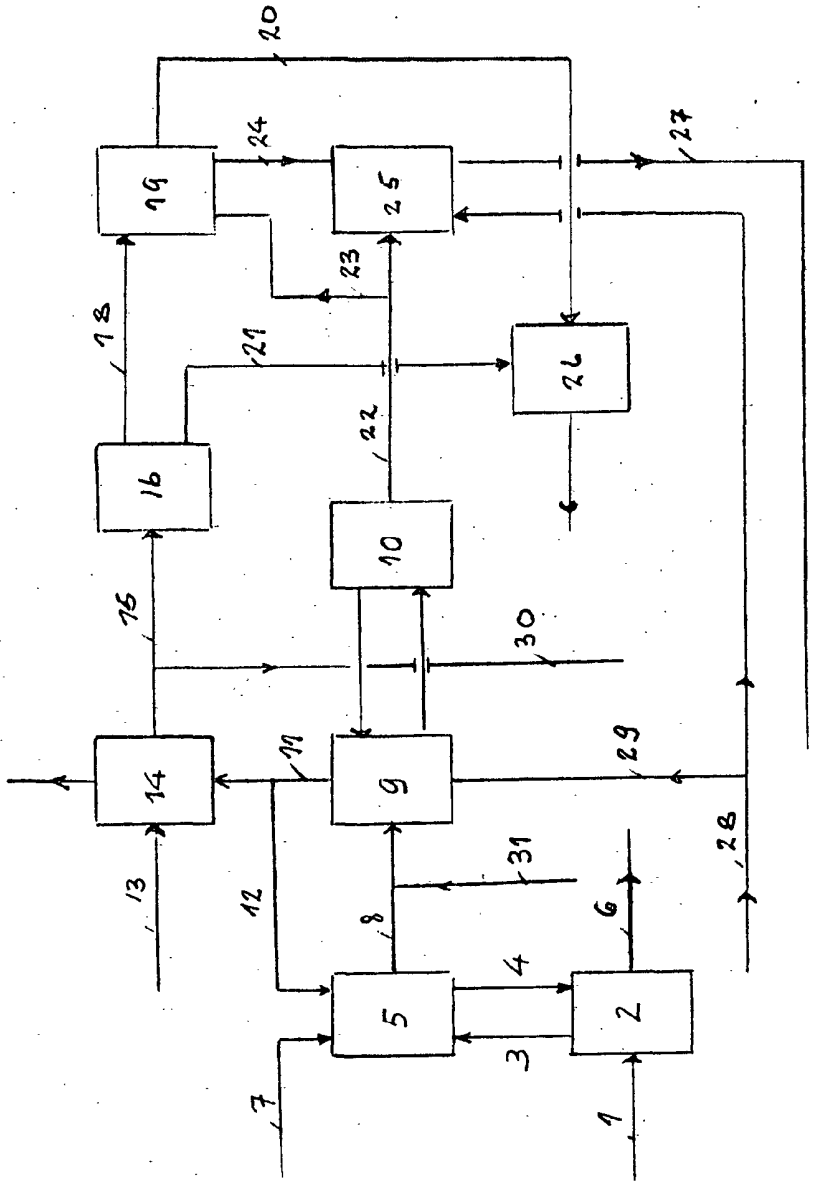
1. Fremgangsmåte ved fremstilling av H_2S for anvendelse til forbehandling av flis for H_2S-sulfatkokeprosessen, fra svovlet i Na_2S og/eller NaHS i avluten fra H_2S-sulfatkoking ved carbonatisering, og anvendt for fremstilling av H_2S-sulfatkokevæske inneholdende NaOH og Na_2S fra den carbonatiserte avlut, k a r a k t e r i s e r t v e d en kombinasjon av de i og for seg kjente trekk at avluten fra H_2S-sulfatkoking föres til H_2S-frigjöringsreaktoren, at gass inneholdende CO_2 föres til denne reaktor, hvorved en vesentlig del av svovlet i Na_2S og/eller NaHS i avluten frigjöres som H_2S, at den carbonatiserte avlut inndampes og brennes, hvorved erholdes en smelte inneholdende i det vesentlige Na_2CO_3 og Na_2S som opplöses og kaustiseres, og den erholdte kaustiserte lut anvendes som kokelut i H_2S-sulfatkoket som efterfölger forbehandlingen av flisen, at den frigjorte H_2S-gass föres til en H_2S-absorpsjonsreaktor hvori H_2S omsettes med en egnet kjemisk forbindelse under erholdelse av et reaksjonsprodukt hvorfra konsentrert H_2S frigjöres i en H_2S-desorpsjonsreaktor og gjenvinnes, og at den resterende del av gassen efter forbehandling av flisen föres til absorpsjons- og desorpsjonsreaktoren hvori H_2S i den nevnte gassandel konsentreres sammen med H_2S, frigjort fra avluten för den anvendes påny til flisforbehandling,

hvorved akkumulering av CO_2 i forbehandlingsgassen hindres.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at endel H_2S absorberes i hvitluten for å heve dens innhold av natriumsulfider.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 117827, 118824, 118473, 120713
Svensk patent nr. 225251


20
19
24
25
27
23
18
21
26
22
16
10
15
30
14
11
9
29
28
31
13
12
8
6
4
5
2
3
7
1