



NORGE

(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **312131**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁷ C 01 B 17/60, B 01 D 53/50, 53/96

Patentstyret

(21) Søknadsnr	20001137	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	2000.03.06	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	2000.03.06	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	2001.09.07		
(45) Meddelt dato	2002.03.25		

(71) Patenthaver	Olav Erga, Eikveien 7, 7058 Jakobsli, NO
(72) Oppfinner	Søkeren
(74) Fullmektig	Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for å fjerne natriumsulfat fra en fosfatløsning

(56) **Anførte publikasjoner** US 4948572, NO B 164218

(57) **Sammendrag**

Det er beskrevet en fremgangsmåte for å fjerne natriumsulfat fra en fosfatløsning benyttet for absorpsjon av svoveldioksid fra avgasser, hvorved en felling dannes når absorpsjonsløsningen regenereres ved fordampning, som omfatter at en del av den nevnte fellingen fraskilles og behandles med vann og svoveldioksid for overføring av dinatriumhydrogenfosfat til mono-natriumhydrogenfosfat i vannløsningen, hvorved natriumsulfatet forblir uløst og frafiltreres, hvorefter filtratet tilbakeføres til hovedprosessen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for rensing av vandige bufferløsninger av natriumfosfat som er benyttet for absorpsjon av svoveldioksid fra avgasser. Rensing innbefatter i foreliggende sammenheng også gjenvinning av bufferne fra en avtappet væskestrøm. En slik avtapping vil kunne være nødvendig for å motvirke at forurensninger som akkumuleres i prosessvæsken får bygge seg opp til for høye konsentrasjoner. Den viktigste forurensningen vil være natriumsulfat (Na_2SO_4), men også andre komponenter kan være til stede.

Det foregår stor aktivitet med utvikling av regenerative absorpsjonsprosesser for gjenvinning av svoveldioksid (SO_2) fra avgasser. Slike prosesser omfatter at absorpsjonsmidlet regenereres, og derved gjøres klart for gjentatt bruk, samtidig med at absorbert SO_2 settes fri i konsentrert form. Spesielt fordelaktige er regenererbare prosesser for svovelfrensing av store avgass-strømmer med høye SO_2 -konsentrasjoner, hvor de ellers vanlige kalkbaserte prosesser er mindre velegnede. SO_2 -gjenvinning er også spesielt fordelaktig når det foreligger lokale behov for produsert SO_2 , for eksempel for produksjon av svovelsyre, eller når det er tilgang til Claus-anlegg for konvertering av SO_2 til elementært svovel.

De viktigste årsakene til problemer i forbindelse med regenerative SO_2 -prosesser er:

- Utilstrekkelig kjemisk stabilitet hos det valgte absorpsjonsmiddel.
- Utilstrekkelig forrensing av gassen. Dette kan føre til betydelig tap av absorpsjonsvæske.
- Dannelsen av uønskede svovelprodukter ved bireaksjoner, spesielt gjelder dette sulfatdannelse ved oksidasjon forårsaket av oksygen som absorberes fra fødegassen. I noen tilfeller rapporteres det også om betydelig innslag av disproporsjoneringsreaksjoner, som for eksempel kan føre til tiosulfat.

Uønskede produkter anrikes i bufferløsningen, og må fjernes fra denne for å unngå overmetning. Oksidasjon fører til svovelsyre som må nøytraliseres ved tilsats av en base for å motvirke forsuring av buffersystemet. Basen kan for eksempel være natronlut, NaOH . I så fall anrikes bufferløsningen av natriumsulfat, Na_2SO_4 . Alene en slik uønsket sulfatdannelse vil kunne kreve relativt store avtap-

ninger av buffer for å unngå overmetning i bufferløsningen. Dette fører til tap av verdifulle kjemikalier, og kan også representere betydelige deponiproblemer.

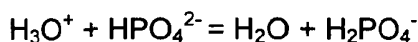
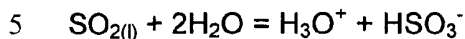
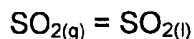
Hensikten med foreliggende oppfinnelse var følgelig å gi anvisninger til en ny og enkel fremgangsmåte for rensing av bufferløsninger, som ikke er beheftet
5 med de ovenfor omtalte ulempene.

Foreliggende oppfinnelse kombinerer bruken av et kjemisk fullstendig stabilt buffersystem for absorpsjon av SO_2 med en fremgangsmåte for selektiv fjernelse av natriumsulfat, uten vesentlige tap av bufferkomponenter.

Buffersystemet som anvendes består av høykonsentrerte natriumfosfat-
10 løsninger. Det er kjent fra tidligere patentlitteratur at natriumfosfat i prinsippet kan benyttes for selektiv og regenerativ SO_2 absorpsjon. Det er videre kjent at dannelsen av oksidasjonsproduktet sulfat vil være av relativt beskjedent omfang i slike fosfatløsninger. Likevel må man regne med en viss tilførsel av Na_2SO_4 til væsken, også fordi gassen som renses for SO_2 ofte inneholder små konsentrasjoner av
15 SO_3 som tas opp av bufferløsningen og som må nøytraliseres med en Na-base (NaOH eller Na_2CO_3). En nærliggende mulighet for å holde Na_2SO_4 -konsentrasjonen på et akseptabelt nivå, vil være å tappe av en liten strøm prosessvæske som må erstattes med frisk bufferløsning. For et 500MW kraftverk med 0,25 vol% SO_2 i fygassen og en sulfatdannelse svarende til 2,0% av SO_2 -mengden, vil sulfatmengden anslagsvis utgjøre 2,0 kmol/h. Dersom man ønsker å holde sulfatkonsentrasjonen så lav som 0,5 kmol/m³ bare ved avtapning, må det avtappes 4 m³
20 væske pr. time. Med typisk 3 mol/l Na_2HPO_4 i bufferen til en pris av ca. US \$ 1,75 pr. kilo, vil alene tapet av Na_2HPO_4 utgjøre US \$ 3000 pr. time. En slik avtapning av prosessvæske for fjernelse av Na_2SO_4 fra systemet vil følgelig medføre uakseptabelt høye tap av Na_2HPO_4 . Hertil kommer de store miljøproblemene en slik avtapning vil kunne representere. Dette viser at det foreligger et behov for å kunne fjerne Na_2SO_4 selektivt fra prosessvæsken, dvs. uten at vesentlige mengder av verdifull buffer går tapt.

Det har vært et problem ved fosfatprosessen at sulfat har vist seg meget
30 vanskelig å skille fra absorpsjonsløsningen med tilstrekkelig selektivitet under akseptabel innsats av prosessutstyr og hjelpemidler. Følgen av dette er et ikke ubetydelig tap av verdifulle komponenter og samtidig et deponiproblem.

Følgende reaksjoner utnyttes i den kjente fosfatbaserte SO₂-prosessen:



10 Mekanismen er at relativt basiske monohydrogenfosfat-ioner (HPO₄⁻) binder de sure hydronium-ionene (H₃O⁺) som settes fri når SO₂ bindes som bisulfitt-ioner (HSO₃⁻). Derved dannes de surere dihydrogenfosfat-ionene (H₂PO₄⁻). Kationen som benyttes er Na⁺, som tilføres i form av Na-base, for eksempel NaOH.

15 US patent nr. 4,948,572 beskriver en fosfatprosess hvor regenereringen av absorpsjonsløsningen foregår ved inndampning. Derved reverseres reaksjonene ovenfor. Herunder avdrives gassformig SO₂ sammen med vanddamp. Vanddampen fjernes ved kondensasjon, slik at praktisk talt ren SO₂-gass går ut som produkt, som kan anvendes for produksjon av flytende SO₂, elementært svovel og svovelsyre. Under inndampningen felles det ut fast stoff som i det vesentlige består av en blanding av dinatriumhydrogenfosfat (Na₂HPO₄), Na₂SO₄ og natrium-
20 pyrosulfitt (Na₂S₂O₅), som er anhydratet til natriumhydrogensulfitt, NaHSO₃. Suspensjonen fra inndamperen tilsettes kondensat og vann, og er så klar for ny absorpsjon etter at alt faststoff er oppløst.

25 En enkel fremgangsmåte for begrensnig av absorpsjonsmidlets sulfat-konsentrasjon er å filtrere fra en del av fellingen i inndampningsprosessen, og sende denne til deponi. Med over 60% natriumfosfat i denne fellingen er imidlertid deponi problematisk. En slik fremgangsmåte medfører videre så store tap av kjemikalier at den bare er aktuell ved meget små anlegg.

30 Selektiv fjerning av Na₂SO₄ har, som nevnt, vist seg vanskelig med overkommelige midler. Et eksempel som illustrerer problemene, er beskrevet i NO patent 164218. Det ble her startet med en sidestrøm S av den SO₂ rike buffer som produseres i absorpsjonstårnet. Fra S fjernes så først en stor del av vanninnholdet ved inndampning. Derved oppnås en felling som er relativt rik på Na₂SO₄. Det ble eksperimentert med forskjellige grader av inndampning for derved å komme frem til den gunstigst mulige sammensetning av fellingen. I et nærmere beskrevet

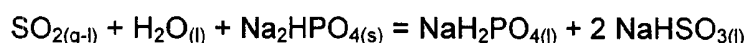
eksempel ble 1411 g vann avdampet sammen med 79,7 g SO₂. Inndampningen ble utført ved atmosfæretrykk. Den avdampede vannmengden utgjorde 62% av vannmengden som var tilstede ved starten. Faststoffet ble så skilt fra moderløsningen ved filtrering, og inneholdt 46% Na₂SO₄, 26% Na₂HPO₄ og 14% Na₂S₂O₅, forøvrig vann. 65% av startløsningens innhold av Na₂SO₄ ble gjenfunnet i filterkaken. På grunn av ufullstendig selektivitet fører denne fremgangsmåten til et uønsket tap av kjemikalier. Dessuten krever fremgangsmåten et eget inndampningstrinn. Fraskillingen av sulfat blir derved kostbar.

Det er nå funnet at det er mulig å gjennomføre sulfatfjerningen fra fosfatbufferen på en uventet enkel måte og med meget høy selektivitet, og uten at dette krever en egen inndampning. Dessuten oppnås at en uventet stor andel av sulfatmengden i utgangsmaterialet holdes tilbake i det faste stoffet som fraskilles.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer følgelig en fremgangsmåte for å fjerne natriumsulfat fra en fosfatløsning benyttet for absorpsjon av svoveldioksid fra avgasser, hvorved en felling dannes når absorpsjonsløsningen regenereres ved fordampning, kjennetegnet ved at en del av den nevnte fellingen fraskilles og behandles med vann og gassformig SO₂ for overføring av dinatriumhydrogenfosfat til mononatriumhydrogenfosfat i vannløsningen, hvorved natriumsulfatet forblir uløst og frafiltreres hvoretter filtratet tilbakeføres til hovedprosessen.

Ifølge en foretrukket utførelsesform gjennomføres fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ved forhøyet temperatur, fortrinnsvis en temperatur under 100°C, mest foretrukket en temperatur i området mellom 40 og 80°C.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen medfører at en liten del av det faste materialet som faller ut under inndampningen i hovedprosessen i henhold til beskrivelsen i ovenfor nevnte US-patent, fraskilles modervæsken og så underkastes behandling med vann og gassformig SO₂ ved forhøyet temperatur. Behandlingstiden reduseres med økende temperatur. Imidlertid foretrekkes temperaturer vesentlig under 100°C, idet SO₂-behandlingen da kan utføres i en enkel apparatur og ved atmosfæretrykk, og uten vesentlige avdampningstap. Foretrukket temperatur ligger følgelig i området 40-80°C. Ved denne behandlingen oppnås at utfelt Na₂HPO₄ overføres til NaH₂PO₄, som går i oppløsning i henhold til følgende bruttoreaksjon:



Det er uventet funnet at ved bruk av tilpassede mengder vann og SO_2 , kan det oppnås at utfelt Na_2SO_4 forblir tilnærmet kvantitativt i uløst form, slik at det kan frafiltreres og tas ut av prosessen, for eksempel ved filtrering eller sentrifugering, samtidig med at modervæsken med sitt innhold av fosfat og bisulfitt kan tilbake-
5 føres til hovedprosessen.

Det er funnet at en liten mengde natriumpyrosulfitt, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, vil ledsage det fraskilte faststoffet. Hoveddelen av denne komponenten samt modervæske som blir igjen i det fraskilte faststoffet kan imidlertid tilbakevinnes fra det fraskilte faststoffet ved enkel vasking med en tilpasset mengde varmt vann, uten at noen ves-
10 entlig mengde sulfat oppløses. Vaskevannets temperatur holdes fortrinnsvis på samme nivå som temperaturen i de foregående prosessledd, og vaskeprosessen utføres fortrinnsvis på konvensjonell måte i sammenheng med at faststoffet skilles fra modervæsken ved filtrering eller sentrifugering. Vaskevannet returneres til hovedprosessen sammen med modervæsken.

15 Betydningen av oppfinnelsen illustreres ved følgende eksempel:

I et tilfelle hvor fosfatprosessen benyttes for gjenvinning av $1,5 \text{ kmol/h}$ av SO_2 ved absorpsjon fra forbrent restgass i et svovelgjenvinningsanlegg (Claus-anlegg), tilføres $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ av SO_2 -rik fødevæske til inndamperen, hvor absorbert SO_2 avdrives sammen med vanndamp. Samtidig faller det ut faststoff hvis mengde
20 er bestemt til 185 kg/m^3 fødevæske. Analyse av frafiltrert og tørket faststoff viser at dette inneholdt 24 vekt-% Na_2SO_4 , slik at total mengde utfelt Na_2SO_4 utgjør $1,5 \cdot 185 \cdot 0,24 = 66,6 \text{ kg/h}$, hvilket tilsvarer $66,6/142 = 0,469 \text{ kmol/h}$.

Det skal bemerkes at absorpsjonsløsningens sulfatkonsentrasjon herunder ble holdt på ca. $0,5 \text{ kmol/m}^3$ ved kontinuerlig fraskillelse av faststoff. For det gitte
25 eksempel svarer et oksidasjonstap av SO_2 på eksempelvis 2% til en sulfatdannelse lik $1,5 \cdot 0,02 = 0,03 \text{ kmol Na}_2\text{SO}_4/\text{h}$. Herav følger at det teoretisk bare var nødvendig å ta ut $(0,030/0,469) \cdot 100 = 6,4\%$ av det salt som dannes ved inndampningen, for å holde sulfatkonsentrasjonen i hovedprosessen på konstant nivå. Med ca. 60 vekt-% natriumfosfat i denne fellingen er det imidlertid ønskelig at mesteparten
30 av dette fosfatinholdet kan fraskilles og tilbakeføres bufferløsningen i hovedprosessen, både fordi det representerer en betydelig verdi, men også fordi det reduserer et deponiproblem.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse skal nedenfor illustreres ved hjelp av følgende ikke-begrensende eksempel.

EKSEMPEL

5 Det ble gjennomført et forsøk for å påvise fordelene som oppnås ved foreliggende oppfinnelse.

Ved filtrering tas det ut faste partikler fra inndampet suspensjon i hovedprosessen. I foreliggende tilfelle besto "regenererings-fellingen" i tørket tilstand av:

10 28,3 vekt-% Na_2SO_4
60,5 vekt-% Na_2HPO_4
7,5 vekt-% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

All fosfat er her forutsatt å foreligge som Na_2HPO_4 .

15

Den anvendte fremgangsmåten var som følger:

671 gram av fraskilt og findelt felling fra regenerativ inndampning av SO_2 -ladet buffer til slurrtetthet 1,90 kg/liter ble tilsatt 360 gram vann i et rørekar av glass utstyrt med varmekappe og magnetrører. Gjennom varmekappen ble det 20 sirkulert termostatstyrt varmtvann av 70°C . Etter 30 minutters omrøring startet tilførselen av SO_2 gass. Denne ble ledet inn i væsken gjennom en gass-spreder (glass-sinter). Tilførselen ble stoppet etter 90 minutter. I løpet av denne tiden ble det tilført 161 gram SO_2 hvilket tilsvarer noe mindre enn den støkiometriske mengden i forhold til om alt fosfatsalt forelå som Na_2HPO_4 i utgangsstoffet. Det antas at 25 dette skyldes at en liten andel av fosfat vil foreligge som $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$. Faststoffet ble så separert fra moderløsningen ved trykkfiltrering med nitrogen som trykkgass. Trykkfilteret var av syrefast stål, og var plassert i et vannbad som holdt 70°C . Fellingen ble vasket på filteret med 100 ml av vann med temperatur 70°C . Deretter ble 30 fellingen analysert på fosfat og sulfat. Sulfatbestemmelsen skjedde gravimetrisk ved standard metode etter felling som bariumsulfat, mens fosfat ble bestemt kolorimetrisk ved hjelp av standardisert metode etter oppløsning av aliquot i en "P-reagens" løsning.

Etter frafiltrering på filteret inneholdt restfellingen i foreliggende eksempel:

79,1 % Na_2SO_4

18,0 % Na_2HPO_4

5 5,1 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Sum 102,2 %, hvilket er akseptabelt. 97,2 % av opprinnelig Na_2SO_4 var tilbake på filteret, mens 89,7 % av Na_2HPO_4 var å finne i filtratet.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for å fjerne natriumsulfat fra en fosfatløsning benyttet for absorpsjon av svoveldioksid fra avgasser, hvorved en felling dannes når absorpsjonsløsningen regenereres ved fordampning,
5 karakterisert ved at en del av den nevnte fellingen fraskilles og behandles med vann og SO₂ for overføring av dinatriumhydrogenfosfat til mononatriumhydrogenfosfat i vannløsningen, hvorved natriumsulfatet forblir uløst og frafiltreres, hvorefter filtratet tilbakeføres til hovedprosessen.
10
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at filterkaken behandles med vann for oppløsning og gjenvinning av resterende mengde natriumpyrosulfitt/natriumhydrogensulfitt.
- 15 3. Fremgangsmåte ifølge foregående krav,
karakterisert ved at den utføres ved forhøyet temperatur.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 3,
karakterisert ved at fremgangsmåten gjennomføres ved temperaturer
20 under 100°C.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 4,
karakterisert ved at fremgangsmåten gjennomføres ved temperaturer mellom 40 og 80°C.
25