

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 961237 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **961237**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B01D 53/14
B01D 53/52
B01D 53/78**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.09.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.03.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.03.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **07.09.1994 PCT/SE1994/000829**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

17.09.1993 SE 9303034

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • ABB Fläkt AB, Sickla Allé 13, 120 86 Stockholm, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Simonsson, Erik, Sverige, SVERIGE, (SE)

2 • Bengtsson, Sune, Växjö, SVERIGE, (SE)

3 • Dahlqvist, Erik, Västerås, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

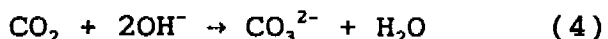
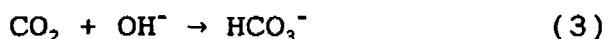
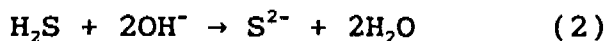
Menetelmä ja laitteisto vetysulfidin absorboimiseksi

Sätt och anordning för absorption av svavelväte

Menetelmä ja laitteisto vetysulfidin absorboimiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää ja laitteistoa vetysulfidin absorboimiseksi, tarkemmin määriteltynä menetelmää ja laitteistoa vetysulfidin poistamiseksi selektiivisesti nesteabsorptiolla kaasusta, joka sisältää sekä vetysulfidia että hiilidioksia.

On hyvin tunnettua, että vetysulfidia voidaan poistaa vetysulfidipitoisista kaasuista absorboimalla se emäksiseen vesipitoiseen liuokseen (ts. vesipitoiseen liuokseen jonka pH on > 7), kuten natriumhydroksidiliuokseen, tai käyttämällä etanoliamiaania, kuten monoetanoliamiaania tai dietanoliamiaania. Absorptiota voidaan käyttää esimerkiksi puhtaassa muodossa olevan vetysulfidin tuottamiseen, joka jatkokäsittelään mahdollisesti rikiksi Claus-prosessissa. Jos kaasu sisältää hiilidioksidia vetysulfidin lisäksi, myös hiilidioksidi absorboituu emäksiseen liuokseen. Hiilidioksidin liukoisuus veteen on suunnilleen samanlainen kuin vetysulfidin, ja siksi hiilidioksidi kilpaillee vetysulfidin kanssa absorboitumisesta liuokseen. Vetysulfidi ja hiilidioksidi absorboituvat vesipitoiseen emäs-, esimerkiksi natriumhydroksidiliuokseen alla olevien yhtälöiden mukaisesti:

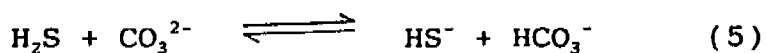


Vetysulfidiselektiivisyys, ts. absorboituneen vetysulfidin moolimäärän suhde absorboituneiden vetysulfidin ynnä hiilidioksidin moolimäärään, on suoraan verrannollinen kaasun vetysulfidi- ja hiilidioksidisisältöön. Niinpä kilpailu korostuu hiilidioksidin osalta erityisesti, kun kaasusta sisältyy enemmän hiilidioksidia kuin vetysulfidia,

kuten useimmiten on asianlaita. Jos kaasu sisältää esimerkiksi 1 til-% vetysulfidia ja 10 til-% hiilidioksidia ja yritetään absorboida vetysulfidi natriumhydroksidiliuokseen, vetysulfidiselektiivisyys on vain 10 %, ts. 90 %
 5 absorboituneesta kaasusta koostuu hiilidioksidista, mikä merkitsee, että niinkin paljon kuin 90 % natriumhydroksidista kuluu hiilidioksidin absorbointiin.

Pyrittäessä korjaamaan edellä mainittua hankaluutta absorboitaessa vetysulfidia sekä vetysulfidia että hiilidioksidia sisältävistä kaasuista on kehitetty menetelmiä
 10 vetysulfidin absorboimiseksi selektiivisesti. On esimerkiksi yritetty absorboida vetysulfidia selektiivisesti vahvojen hapetteiden, kuten kaliumpermanganaatin, natriumdikromaatin tai rauta(III)suolojen, liuoksiin. Muissa selektiivisissä menetelmissä käytetään emäksisiä liuoksia,
 15 kuten natriumkarbonaatti- tai kaliumkarbonaattiliuoksia, säättäen absorption aikana vallitsevat toimintaolosuhteet huolellisesti. Tarkempia tieoja tästä tekniikan tasoa vastaavasta menetelmästä esitetään C. Olomanin, F. E. Murrayn
 20 ja J. B. Riskin artikkelissa, jonka otsikko on The Selective Absorption of Hydrogen Sulphide from Stack Gas, Pulp and Paper Magazine of Canada, 5. joulukuuta 1969, s. 69, samoin kuin E. Bendallin, R. C. Aikenin ja F. Mandasin artikkelissa, jonka otsikko on Selective Absorption of H₂S
 25 from Larger Quantities of CO₂ by Absorption and Reaction in Fine Sprays, AIChE Journal 29, nro 1 (tammikuu 1983) 66.

Käyttämällä karbonaattiliuosta, kuten natriumkarbonaattiliuosta, hydroksidiliuoksen, kuten natriumhydroksidiliuoksen, sijasta voidaan selektiivisyys vetysulfidin
 30 absorption suhteen parantaa noin 30 - 50 %:ksi. Mainitunlaisen absorption aikana tapahtuvat reaktiot voidaan esittää yleisesti seuraavasti:



Kun absorbointiliuos on karbonaattiliuos, vetysulfidi absorboituu lähes välittömästi, kun taas hiilidioksidi reagoi vain hitaasti karbonaatti-ionien kanssa vetykarbonaatti-ioneiksi. Suuren vetykarbonaattipitoisuuden ansiosta, joka syntyy käytettäessä karbonaattiliuosta absorptioväliaineena, on lisäetuna hiilidioksidin absorboitumiseen vaikuttava "vastapaine" (tasapainopaine), kuten käy ilmi edellä olevasta tasapainoyhtälöstä 6.

Yksi ongelma, joka tulee esiin käytettäessä karbonaattiliuosta absorbointiväliaineena, on, että voidaan saavuttaa vain melko alhainen vetysulfidipitoisuus liuoksessa siitä syystä, että vetykarbonaatti-ionien muodostuminen aiheuttaa absorptiokapasiteetin laskua. Niinpä on äärimmäisen vaikea saavuttaa suurempaa vetysulfidipitoisuutta kuin 10 g/l. Seurauksena on, etteivät tekniikan tasoa vastaavat menetelmät vetysulfidin absorboimiseksi karbonaattiliuoksen muodossa olevan absorbointiväliaineen avulla ole saavuttaneet paljoakaan menestystä huolimatta siitä, että mainitunlaisen menetelmän tarve on suuri monilla aloilla, joilla syntyy vetysulfidia ja hiilidioksidia sisältäviä kaasuja. Esimerkkejä mainitunlaisista sovellusaloista ovat öljynjalostus, kivihiilikaasun tuotanto ja erityisesti sulfaattiselluteollisuudessa tehtävä mustalipeän poltto.

Otettaessa talteen kemikaaleja sulfaattiselluteollisuudessa tavanomaisella Tomlinson-prosessilla mustalipeä poltetaan soodakattilassa, mikä johtaa vesihöyryn syntymiseen ja pääasiassa natriumkarbonaatista ja natriumsulfidista koostuvan sulatteen muodostumiseen. Sulate liuotetaan sitten veteen ja kaustisoidaan, niin että natriumkarbonaatti muuttuu natriumhydroksidiksi ja saadaan valkolipeää, joka voidaan sitten käyttää uudelleen puun keittoon. Monista syistä, joihin kuuluu räjähdysvaara putken haljettä soodakattilayksikössä, on viime vuosina pyritty kehittämään sellaisia uusia menetelmiä mustalipeän polttami-

seksi, joissa ei muodostu sulatetta. Mainitunlaisista menetelmistä voidaan käyttää yhteisnimitystä "mustalipeän haihdutus", ja yksi esimerkki niistä on niin kutsuttu SCABillerud-menetelmä [E. Hornstedt ja J. Gomy, Paper Trade Journal 158, nro 16 (1974) 32 - 34]. Tässä prosessissa mustalipeä pyrolysoidaan reaktorissa sellaisissa lämpötilaolosuhteissa, että muodostuu pölyä, joka koostuu pääasiassa natriumkarbonaatista ja hiilestä, ja palavaa kaasua, joka sisältää muun muassa rikkiyhdisteitä. Yksi toinen esimerkki mustalipeän haihdutuksesta esitetään SE-patenttihakemuksessa 8605116-0, joka koskee menetelmää mustalipeän hajottamiseksi termisesti syöttäen samalla hapetta stoikiometrisesti tarvittavaa pienempi määrä arvon 10 bar yläpuolella olevassa paineessa ja sellaisessa lämpötilassa, ettei muodostu sulatetta. Haihdutus johtaa kiinteään, pääasiassa natriumkarbonaatista koostuvan faasin ja kaasumaisen, pääasiassa vetysulfidista, hiilimonoksidista, hiilidioksidista, vedystä, vesihöyrystä ja metaanista koostuvan faasin muodostumiseen.

Jotta pystytään ottamaan talteen edellä kuvatun kaltaisessa mustalipeän poltossa käytetyt kemikaalit ja tuottamaan näistä kemikaaleista valkolipeää käytettäväksi massan valmistuksessa, on välttämätöntä, että vetysulfidi voidaan poistaa syntyneestä kaasusta. Koska kaasua sisältää myös hiilidioksidia, kilpailee viimeksi mainittu vetysulfidin kanssa nesteabsorptiossa, ja koska kaasun vetysulfidipitoisuus on pieni (noin 0,5 - 2 %) ja hiilidioksidipitoisuus noin 20 kertaa suurempi (noin 10 - 20 %), tavallinen nesteabsorptio johtaa vetysulfidin epätyytyttävään talteensaantiin.

Siten on olemassa tarve pystyä erottamaan vetysulfidi sekä vetysulfidia että hiilidioksidia sisältävistä kaasuista nesteabsorptiolla siten, että erotusaste ja selektiivisyysaste ovat korkeita.

18. helmikuuta 1993 jätetyn, vielä julkaisemattoman SE-patenttihakemuksen 9300533-8 mukaan on havaittu, että absorptio, jossa vetysulfidin erotusaste ja selektiivisyysaste vetysulfidin suhteen ovat korkeita, voidaan saada aikaan käyttämällä nestemäisenä absorptioväliaineena karbonaattipitoista emäksistä liuosta ja säätämällä liuoksen pH-arvoa vetysulfidin absorboinnin aikana lisäämällä hydroksidia, ts. ei lisäämällä tuoretta karbonaattia. Siten on mahdollista saavuttaa absorptiossa vetysulfidiselektiivisyys 60 - 70 %, absorptioliuoksen sulfidipitoisuus noin 30 g/l ja vetysulfidin erotusaste noin 90 - 99 %.

Tarkemmin määriteltynä tämä saavutetaan menetelmällä, joka on johdannossa mainittua tyyppiä ja jossa kaasusaatetaan ainakin yhdessä vaiheessa kosketukseen emäksisen karbonaattiliuoksen kanssa, jonka pH-arvoa säädetään absorboinnin aikana lisäämällä hydroksidia.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa sellaisen laitteiston avulla, jolle on tunnusmerkillistä, että se käsittää säiliön, jossa on kaasun sisäänvalo ja kaasun ulosmeno ja joka sisältää täytettä järjestettynä joukkoon peräkkäisiä alavaiheita; välineet karbonaattipitoisen liuoksen syöttämiseksi kaasun syöttösuunnassa katsottuna viimeiseen alavaiheeseen ja kussakin alavaiheessa välineet karbonaattipitoisen liuoksen syöttämiseksi kyseisen alavaiheen läpi vastavirtaan kaasuun nähden ja liuoksen kiertättämiseksi kyseisen alavaiheen yläpuolelle; alavaiheiden välille järjestettyjä kanavia osan liuosvirrasta syöttämiseksi alavaiheesta kaasun syöttösuunnassa katsottuna edelliseen alavaiheeseen; välineet hydroksidin syöttämiseksi karbonaattipitoiseen liuokseen vähintään yhdessä alavaiheista; kaasun syöttösuunnassa katsottuna ensimmäisestä alavaiheesta lähtevän ulosmenokanavan vetysulfidia sisältävän liuoksen poistamiseksi.

Termillä "karbonaattipitoinen emäksinen liuos" tarkoitetaan vesipitoista liuosta, joka sisältää karbonaatti-

ioneja (CO_3^{2-}). Tämä liuos on edullisesti alkalimetallikarbonaattiliuos, kuten natriumkarbonaatti-, kaliumkarbonaatti- tai litiumkarbonaattiliuos. Natriumkarbonaatti on erityisen edullista, koska sitä on helposti saatavissa ja se on melko halpaa. Liuoksen karbonaattipitoisuus ei ole ratkaiseva, mutta se sisältää mielellään 0,1 - 3 mol/l, edullisesti noin 1 - 2,5 mol/l ja edullisimmin noin 1,7 mol/l karbonaattia.

On välttämätöntä, että karbonaattipitoisen emäksisen liuoksen pH on vähintään noin 9. Alemmat pH:t kuin noin 9 johtavat vetysulfidin epätyydyttävään absorboitumiseen, ja on jopa olemassa vaara, että jo absorboitunutta vetysulfidia vapautuu liuoksesta. Liuoksen pH ei kuitenkaan saisi olla liian korkea, sillä se vaikuttaisi haitallisesti vetysulfidin absorboitumiseen suhteessa hiilidioksidin absorptioon. Niinpä liuoksen pH ei saisi edullisesti olla korkeampi kuin noin 12, jotta hiilidioksidin absorboituminen ei olisi liian huomattavaa. Liuoksen pH on edullisesti suunnilleen alueella 10,0 - 11,0, edullisimmin suunnilleen alueella 10,2 - 10,8. Jos liuoksen pH säädetään tälle viimeksi mainitulle kapealle alueelle, saadaan aikaan vetysulfidin optimaalinen erottuminen.

Kuten käy ilmi tasapainoreaktioista 5 ja 6, vetysulfidin ja hiilidioksidin absorptiossa muodostuu vetykarbonaatti-ioneja (HCO_3^-). Tämä merkitsee, että absorbointiliuoksen pH laskee vetysulfidin ja hiilidioksidin absorboitumisen edetessä. Kun liuoksen pH laskee suunnilleen arvon 9 alapuolelle, vetysulfidin absorptio käy epätyydyttäväksi, kuten edellä mainittiin, ja on sen sijaan olemassa vaara, että jo absorboitunutta vetysulfidia vapautuu liuoksesta. Jos on määrä välttää tämä, on liuos regeneroitava, ts. nostettava sen pH korkeammaksi kuin sallittava alaraja, jonka kaasumaisen H_2S :n ja nesteen sulfidipitoisuuden välinen tasapainotila vaatii kulloinkin vallitsevan lämpötilan ja pH-arvon yhteydessä. pH-arvoa ei kuitenkaan

saa nostaa korkeammaksi kuin noin 12, missä tapauksessa hiilidioksidin absorptio kävisi vallitsevaksi. Seurauksena liuoksen pH:n noususta, joka saadaan aikaan lisäämällä hydroksidia, kuten alkalimetallihydroksidia, esimerkiksi NaOH:a, muodostuneet vetykarbonaatti-ionit muuttuvat takaisin karbonaatti-ioneiksi seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



10

Täten regeneroituna karbonaattiliuos pystyy absorboimaan lisää vetysulfidia edellä esitetyn reaktion 5 mukaisesti. Koska liuoksen pH-arvoa säädetään lisäämällä hydroksidia ja se pidetään määrätyllä alueella, joka on noin 9 - 12, edullisesti noin 10,0 - 11,0 ja edullisimmin noin 10,2 - 10,8, pysyy hiilidioksidin absorboituminen verrattain vähäisenä.

Kuten edellä on mainittu, karbonaattipitoinen emäksinen liuos regeneroidaan lisäämällä hydroksidia. Periaatteessa voidaan käyttää mitä tahansa hydroksidia, joka ei vaikuta haitallisesti vetysulfidin absorboitumiseen ja pystyy nostamaan liuoksen pH-arvon määrätyltä alarajalta noin 9 halutuksi, kuten arvoon, joka on korkeintaan noin 12,0, edullisesti korkeintaan noin 11,0 ja edullisimmin korkeintaan noin 10,8. Keksinnön mukaisesti on edullista käyttää alkalimetallien tai maa-alkalimetallien hydroksideja, kuten natriumhydroksidia (NaOH), kaliumhydroksidia (KOH), litiumhydroksidia (LiOH), kalsiumhydroksidia $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ja magnesiumhydroksidia $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Saatavuus- ja kustannussyistä on natriumhydroksidi edullisinta.

Absorptiossa käytettävän nesteen lämpötila ei ole erityisen ratkaiseva ja voi vaihdella laajalla alueella, mutta edullisesti se on alempi kuin noin 80 °C, sillä on olemassa vaara, että vetysulfidin absorptio heikkenee lämpötilassa noin 80 °C ja sen yläpuolella. Lämpötila

on edullisesti alueella huoneenlämpötilasta, ts. noin 20 °C:sta, noin 80 °C:seen, edullisemmin noin 40 - 70 °C ja edullisimmin noin 60 - 70 °C.

Jotta saataisiin optimoiduksi vetysulfidiselektiivisyys nesteabsorptiossa, tulisi absorptio toteuttaa sillä tavalla, että kaasun ja absorbointinesteen virtaukset ovat vastakkaissuuntaisia, ja kaasuvirtauksen tulisi olla turbulentti ja nestevirtauksen laminaarinen. Lisäksi vetysulfidin erottuminen tehostuu, jos absorbointinesteen tilavuus on suuri verrattuna kaasutilavuuteen, josta vetysulfidia absorboidaan. Mainitunlainen suuri nesteen suhde kaasuun saavutetaan kierrättämällä absorbointinestettä, joka saatetaan kosketukseen vetysulfidipitoisen kaasun kanssa.

Lisäksi vetysulfidipitoisen kaasun ja absorbointinesteen (karbonaattipitoisen liuoksen) välinen kontakti voi tapahtua yhdessä tai useammassa alavaiheessa, edullisesti kahdessa tai kolmessa alavaiheessa ja edullisimmin kolmessa alavaiheessa. Tällaisen monivaiheisen kontaktin etuna on kunkin yksittäisen vaiheen lyheneminen, niin ettei karbonaattipitoisen liuoksen pH ehdi laskea alemmaksi kuin noin 9 yksittäisessä alavaiheessa, samalla kun sulfidipitoisuus voidaan pitää pienenä ylimmässä alavaiheessa. Kunkin alavaiheen kesto tai pituus on edullisesti sellainen, että liuoksen pH on alavaiheen lopussa laskenut suunnilleen arvoon 10,0 - 10,2 ja neste poistetaan sitten regeneroitavaksi hydroksidilla ja johdetaan sitten takaisin kyseiseen alavaiheeseen.

Keksinnön mukaisesti on havaittu, että vetysulfidin poisto voidaan edellä mainittua tyyppiä olevan menetelmän yhteydessä tehdä tehokkaammaksi ja vähentää samalla dramaattisesti kemikaalien kulutusta, jos menetelmä jaetaan kahteen vaiheeseen, nimittäin ensimmäiseen vaiheeseen, jossa poistetaan pääosa vetysulfidista edellä kuvatulla menetelmällä, ja toiseen vaiheeseen, jossa poistetaan jäl-

jellä oleva vetysulfidi olennaisilta osiltaan polttamalla se rikkidioksidiksi, joka absorboidaan emäksiseen liuokseen märkäpesurissa (kaasunpesurissa). Tähän on syynä seuraava.

5 Kun vetysulfidia absorboidaan ensimmäisen vaiheen eri alavaiheissa, kaasun vetysulfidipitoisuus laskee, mikä johtaa edellä määritellyn vetysulfidiselektiivisyyden heikkenemiseen. Kun selektiivisyys heikkenee, emäksen kulutus kasvaa dramaattisesti edellä mainittujen reaktioiden
10 5, 6 ja 7 mukaisesti. Kuten käy ilmi näistä reaktioista, yhtä moolia kohden absorboitunutta vetysulfidia kuluu 1 mooli OH^- -ioneja ja yhtä moolia kohden absorboitunutta hiilidioksidia kuluu 2 moolia OH^- -ioneja. Kun vetysulfidiselektiivisyys laskee ja hiilidioksidin absorptio kasvaa,
15 kuten tapahtuu ensimmäisen vaiheen viimeisessä tai viimeisissä absorptioalavaiheessa tai -vaiheissa, emäksen (OH^-) kulutus kasvaa huomattavasti. Tämä merkitsee, että kaasun "viimeisen" vetysulfidin absorbointiin tarvitaan suhteellisesti suurempi määrä emästä kuin kaasun "ensimmäisen"
20 vetysulfidin absorbointiin. Olemalla tekemättä vetysulfidin absorptio loppuun asti ensimmäisessä vaiheessa ja jättämällä sen sijaan tarkoituksella tietty määrä vetysulfidia ensimmäisestä vaiheesta poistettavaan kaasuun välte-
tään vetysulfidiselektiivisyyden dramaattinen heikkenemi-
25 nen ja siten emäksen kulutuksen dramaattinen kasvu ensimmäisessä vaiheessa. Vetysulfidin absorbointi toteutetaan ensimmäisessä vaiheessa siten, että pääosa, ts. vähintään 50 %, vetysulfidista poistuu. Ensimmäisessä vaiheessa poistetaan mielellään noin 60 - 97 %, edullisesti noin
30 80 - 95 % ja edullisimmin noin 90 % vetysulfidista. Tämä johtaa alhaiseen emäksen kulutukseen ensimmäisessä vaiheessa, mihin liittyy prosessin hyvä taloudellisuus.

Ennen kuin ensimmäisestä vaiheesta tuleva kaasu voidaan päästää ympäristöön, täytyy jäljellä oleva vety-
35 sulfidi kuitenkin poistaa. Tämä tapahtuu keksinnön mukai-

sesti polttamalla ensimmäisestä vaiheesta tuleva vetysulfidipitoinen kaasu, niin että vetysulfidi hapettuu rikkidioksidiksi, minkä jälkeen muodostunut rikkidioksidi absorboidaan märkäpesurissa (kaasunpesurissa) vesipitoiseen liuokseen, jonka pH:ta säädetään lisäämällä emäksistä liuosta tai emäksistä ainetta.

Tämä keksintö tarjoaa siten käyttöön menetelmän vetysulfidin poistamiseksi selektiivisesti nesteabsorption avulla sekä vetysulfidia että hiilidioksidia sisältävästä kaasusta, jolle menetelmälle on tunnusmerkillistä, että kaasu saatetaan ensimmäisessä vaiheessa pääosan poistamiseksi kaasun vetysulfidisisällöstä kosketukseen vähintään yhdessä alavaiheessa karbonaattipitoisen emäksisen liuoksen kanssa, jonka pH-arvoa säädetään absorption aikana lisäämällä hydroksidia, ja että kaasu poltetaan sitten toisessa vaiheessa jäljellä olevan vetysulfidin muuttamiseksi rikkidioksidiksi, joka absorboidaan emästä sisältävään liuokseen.

Keksintö tarjoaa lisäksi käyttöön laitteiston vetysulfidin poistamiseksi selektiivisesti nesteabsorption avulla sekä vetysulfidia että hiilidioksidia sisältävästä kaasusta, jolle laitteistolle on tunnusmerkillistä, että se käsittää

a) säiliön, jossa on kaasun sisääntulo ja kaasun ulosmeno ja joka sisältää täytettä järjestettynä joukkoon peräkkäisiä alavaiheita; välineet karbonaattipitoisen liuoksen syöttämiseksi kaasun syöttösuunnassa katsottuna viimeiseen alavaiheeseen ja kussakin alavaiheessa välineet karbonaattipitoisen liuoksen syöttämiseksi kyseisen alavaiheen läpi vastavirtaan kaasuun nähden ja liuoksen kierättämiseksi kyseisen alavaiheen yläpuolelle; alavaiheiden välille järjestettyjä kanavia osan liuosvirrasta syöttämiseksi alavaiheesta kaasun syöttösuunnassa katsottuna edelliseen alavaiheeseen; välineet hydroksidin syöttämiseksi karbonaattipitoiseen liuokseen vähintään yhdessä alavai-

heista ja kaasun syöttösuunnassa katsottuna ensimmäisestä alavaiheesta lähtevän ulosmenokanavan vetysulfidia sisältävän liuoksen poistamiseksi,

5 b) polttolaitteen, jossa on sisäänmeno säiliön kaasulle tarkoitettusta ulosmenosta tulevaa vetysulfidipitoista kaasua varten; polttovälineet syötetyn kaasun polttamiseksi ja sen sisältämän vetysulfidin muuttamiseksi rikkidioksidiksi ja ulosmeno rikkidioksidia sisältävän kaasun poistamiseksi polttolaitteesta, ja

10 c) märkäpesurin, joka soveltuu poltossa muodostuneen rikkidioksidin absorbointiin ja käsittää säiliön, jossa on sisääntulo polttolaitteesta tulevaa rikkidioksidipitoista kaasua varten; ulosmeno puhdistettua kaasua varten; välineet vesipitoisen liuoksen, jonka pH säädetään
15 lisäämällä emäksistä liuosta tai ainetta, syöttämistä, kierrättämistä ja hienojakoiseksi hajottamista varten sen saattamiseksi kosketukseen syötetyn rikkidioksidipitoisen kaasun kanssa ja välineet rikkidioksidia absorboineen liuoksen poistamiseksi.

20 Keksinnön muut tunnusmerkilliset piirteet käyvät ilmi seuraavasta kuvauksesta, ja ne esitetään oheisissa patenttivaatimuksissa.

Kuten edellä on esitetty, karbonaattipitoinen emäksinen liuos, jota käytetään ensimmäisessä vaiheessa vetysulfidin absorbointiin, on karbonaatti-ioneja sisältävä vesipitoinen liuos, kuten alkalimetallikarbonaatti-, edullisesti natriumkarbonaattiliuos. On havaittu, että kun keksinnön mukaista menetelmää käytetään vetysulfidin poistamiseen sulfaattiselluteollisuudessa, esimerkiksi musta-
30 lipeän poltossa, voidaan keksinnön mukaisena karbonaattipitoisena emäksisenä liuoksen käyttää viherlipeää, ja tämä muodostaa keksinnön yhden erityispuolen. Viherlipeä on vesipitoinen liuos, joka sisältää tavallisesti noin 1,3 - 1,4 moolia Na_2CO_3 :a litraa kohden, noin 0,4 - 0,6 moolia
35 Na_2S :a litraa kohden ja noin 0,3 - 0,5 moolia NaOH :a litraa

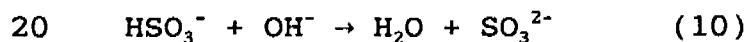
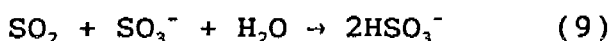
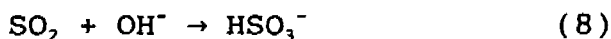
kohden. Keksinnön mukaisesti on havaittu myös, että valkolipeää voidaan samoin käyttää ensimmäisessä vaiheessa hydroksidina karbonaattipitoisen emäksisen liuoksen regeneroimiseksi, kun keksintöä käytetään sulfaattiseluteollisuudessa vetysulfidin poistoon. Valkolipeä on vesipitoinen liuos, joka sisältää NaOH:a, Na_2S :a ja Na_2CO_3 :a, tavallisesti osuuksina noin 2,3 - 2,6 moolia NaOH:a litraa kohden, noin 0,4 - 0,6 moolia Na_2S :a litraa kohden ja noin 0,25 - 0,4 moolia Na_2CO_3 :a litraa kohden. Myös valkolipeän käyttö hydroksidina karbonaattipitoisen emäksisen liuoksen regeneroimiseksi muodostaa keksinnön yhden erityispuolen.

Valkolipeän sijasta voidaan käyttää heikkolipeää tai hapetettua valkolipeää karbonaattipitoisen emäksisen liuoksen regenerointiin. Heikkolipeällä tarkoitetaan vesipitoista liuosta, joka sisältää NaOH:a, Na_2S :a ja Na_2CO_3 :a, tavallisesti osuuksina noin 0,3 - 0,4 moolia NaOH:a litraa kohden, noin 0,05 - 0,08 moolia Na_2S :a litraa kohden ja noin 0,05 - 0,07 moolia Na_2CO_3 :a litraa kohden.

Koska viherlipeä, valkolipeä samoin kuin heikkolipeä sisältävät sekä karbonaattia että hydroksidia, niitä voidaan käyttää joko erikseen tai yhdessä sekä karbonaattipitoisena liuoksena että karbonaattipitoisen emäksisen liuoksen regenerointiin.

Vetysulfidipitoisen kaasun poltto tapahtuu toisessa vaiheessa tunnetulla tavalla tunnettua tyyppiä olevassa polttolaitteessa, kuten meesauunissa tai kuorenpolttokattilassa, kun keksintöä käytetään sulfaattiseluteollisuudessa. Jos vetysulfidipitoisen kaasun lämpösisältö on liian alhainen, voidaan poltossa käyttää apupolttoainetta, kuten öljyä tai maakaasua, jotta saadaan aikaan vetysulfidin tyydyttävä hapettuminen rikkidioksidiksi. Poltettaessa vetysulfidipitoista kaasua vetysulfidi hapettuu normaaleissa polttolämpötiloissa täydellisesti rikkidioksidiksi, ja kaasu sisältää siten polton jälkeen vain mitättömiä määriä vetysulfidia.

Kun vetysulfidipitoinen kaasu on poltettu toisessa vaiheessa, tulisi muodostunut rikkidioksidi poistaa, mikä tapahtuu keksinnön mukaisesti absorboimalla se emästä sisältävään liuokseen märkäpesurissa (kaasunpesurissa). Rikkidioksidin poistaminen selektiivisesti kaasusta, joka sisältää lisäksi hiilidioksidia, absorboimalla se emästä sisältävään liuokseen kaasunpesurissa on hyvin tunnettu menetelmä, jota ei tarvitse kuvata tässä yksityiskohtaisemmin. Tavallisesti käytetään kaasunpesuria, jossa absorboivaa emäspitoista liuosta kierrätetään tehokkaasti. Emästä sisältävän liuoksen pH on SO₂-pesurissa edullisesti suunnilleen alueella 6 - 8, edullisesti suunnilleen alueella 7 - 7,5. Näiden melko alhaisten pH-arvojen vallitessa hiilidioksidin absorptio on mitätöntä ja selektiivisyys rikkidioksidin erotuksen suhteen siten 100 %. Rikkidioksidille tapahtuu absorption aikana seuraavat reaktiot:



Kuten reaktioyhtälöistä 8 - 10 käy ilmi, yhtä moolia kohden absorboitua SO₂:a kuluu 2 moolia OH⁻-ioneja. Koska hiilidioksidia ei absorboidu, voidaan absorboida lähes 100 % läsnä olevasta rikkidioksidista emäksen kulutuksen kasvamatta havaittavasti. Tämä parantaa edelleen prosessin taloudellisuutta verrattuna tapaukseen, jossa rikki absorboidaan kokonaan vetysulfidina ensimmäisessä vaiheessa, mikä johtaa heikkoon selektiivisyyteen.

Emäspitoisessa liuoksessa oleva emäs on mielellään alkalimetallin tai maa-alkalimetallin hydroksidi tai karbonaatti, kuten natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, kalsiumkarbonaatti, kalsiumhydroksidi tai magnesiumhydroksidi. Natriumhydroksidi on edullista, erityisesti jos rikki on määrä kierrättää suoraan prosessiin, esimerkiksi käy-

tettäessä tätä menetelmää sulfaattiselluteollisuudessa. Jos asianlaita on näin, on kätevää käyttää natriumhydroksidiin perustuvaa suihkupesuria, esimerkiksi tyyppiä, jota käyttää ABB Fläkt Industri AB ja jonka nimi on MoDo-pesuri. Pesuri voi käsittää sitten yhden tai useampia lämmöntalteenottovaiheita, joissa suihkutetaan kylmää vettä kuumaa kaasua vastaan, niin että saadaan kuumaa vettä, jonka lämpötila on noin 45 - 65 °C. Rikkidioksidin absorboinnin jälkeen pesurista lähtevä liuos sisältää natriumsulfiittia (Na_2SO_3), natriumvetysulfiittia (NaHSO_3) ja natriumsulfaattia (Na_2SO_4). Tämä liuos voidaan sulfaattiselluteollisuudessa sekoittaa muiden palavien prosessinesteiden, esimerkiksi mustalipeän, kanssa sellutehtaalla. Pelkistävissä olosuhteissa tehtävä poltto johtaa vetysulfidin muodossa olevaan rikkiin, ja hapettavissa olosuhteissa tehtävä poltto johtaa rikkidioksidin muodossa olevaan rikkiin.

Selluteollisuudessa keksinnön mukainen menetelmä on kätevä suunnitella siten, että sen eri vaiheet integroidaan olemassa oleviin laitteisiin. Tämä tarkoittaa, että vetysulfidipitoisen kaasun poltto tapahtuu olemassa olevassa kuorenpolttokattilassa tai meesauunissa. Tämä vähentää muiden polttoaineiden tarvetta näissä prosessivaiheissa. Kuorenpolttokattilasta tai meesauunista tulevat rikkidioksidipitoiset savukaasut voidaan sitten johtaa olemassa olevaan SO_2 -pesuriin. Tässä tapauksessa ainoa tarvittava uusi laite on vetysulfidin erottamiseen tarkoitettu kaasunpesuri.

Sellutehtaat voivat olla varustettuja erillisillä SO_2 -pesureilla kuorenpolttokattilasta ja meesauunista ja vastaavasti soodakattilasta tulevia savukaasuja varten. Kun vetysulfidipitoinen kaasu poltetaan muualla, esimerkiksi erillisessä kattilassa, voidaan rikkidioksidipitoiset savukaasut johtaa olemassa olevaan soodakattilasta tuleville savukaasuille tarkoitettuun SO_2 -pesuriin.

Edellä esitetyn perusteella on ilmeistä, että tämä keksintö mahdollistaa prosessin hyvän taloudellisuuden, suljetun kemikaalijärjestelmän, jossa kaikki rikki kierrätetään, samoin kuin hyvin vähäiset päästöt ympäristöön.

5 Keksintöä kuvataan nyt selvennyksen vuoksi yksityiskohtaisemmin viitaten oheisiin piirustuksiin, joissa

 kuvio 1 esittää yhtä edullista keksinnön mukaista laitteistoa keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisen vaiheen toteuttamiseksi ja

10 kuvio 2 on prosessikaavio, joka valaisee keksinnön mukaista menetelmää.

 Kuvion 1 esittämä laitteisto käsittää tornin tai säiliön 1, jossa on sisääntulo 2 kaasulle 3, joka sisältää vetysulfidiä samoin kuin hiilidioksidia. Laitteiston vastakkaisessa päässä on ulosmeno 4 kaasulle 5, josta on poistettu vetysulfidi nesteabsorptiolla. Vetysulfidipitoisen kaasun ja karbonaattipitoisen liuoksen saattaminen keskenään kosketukseen käsittää kolme alavaihetta 6, 7 ja 8. Kukin alavaihe sisältää täytettä 9, joka on piirretty näkyviin kuvion alavaiheeseen 6. Vetysulfidiselektiivisyyden optimoimiseksi absorptiossa täytteen 9 muoto on sellainen, että saadaan aikaan nesteen laminaarinen virtaus alavaiheiden 6, 7 ja 8 läpi. On havaittu, että aallotettujen levyjen muodossa olevan täyte on erityisen sopiva tähän tarkoitukseen. Täyte voi olla valmistettu esimerkiksi muovista tai metallista.

 Vetysulfidia absorboivam, karbonaattipitoisen liuoksen ja vetysulfidipitoisen kaasun saattaminen keskenään kosketukseen toteutetaan vastavirtaan. Tämän tekemiseksi kussakin alavaiheessa on välineet karbonaattipitoisen liuoksen syöttämiseksi kyseisen alavaiheen läpi vastavirtaan kaasuun nähden samoin kuin liuoksen kierrättämiseksi kyseisen alavaiheen yläpuolelle. Kuten kuviossa 1 esitetään, nämä välineet koostuvat pumpuista 10, 11 ja 12, jotka syöttävät kanavien 13, 14 ja 15 kautta karbonaatti-

pitoista emäksistä liuosta vastaaviin alavaiheisiin 6, 7 ja 8, samoin kuin kanavista 16, 17 ja 18, jotka johtavat liuoksen vastaavista alavaiheista talteenottoastioihin 19, 20 ja 21. Näistä talteenottoastioista liuos kierrätetään alavaiheiden yläpuolelle kanavien 22, 23 ja 24 kautta, jotka on kytketty vastaavasti pumppuihin 10, 11 ja 12. Tuoretta karbonaattiliuosta, edullisesti natriumkarbonaattiliuosta, syötetään kaasun syöttösuunnassa katsottuna viimeiseen alavaiheeseen 6 kanavan 25 kautta natriumkarbonaattiliuoslähteestä (ei kuvassa).

Sen sijaan että syötettäisiin tuoretta karbonaattiliuosta viimeiseen alavaiheeseen, voidaan viimeisessä alavaiheessa muodostaa karbonaattiliuosta syöttämällä tähän alavaiheeseen natriumhydroksidiliuosta ja antamalla hydroksidiliuoksen absorboida hiilidioksidia kaasusta, niin että saadaan karbonaattipitoista liuosta edellä esitettyjen reaktioiden 3 ja 4 mukaisesti.

Absorbointiliuoksen pH:n säätämiseksi (nostamiseksi) voidaan syöttää hydroksidi-, edullisesti natriumhydroksidiliuosta, talteenottoastioihin 19, 20 ja 21 vastavasti kanavien 26, 27 ja 28 kautta, jotka tuovat enästä lähteestä (ei kuvassa), joka on edullisesti yhteinen kaikille kanaville. Natriumhydroksidiliuoksen syöttöä absorbointiliuoksen pH:n säätämiseksi säädellään talteenottoastioissa 19, 20 ja 21 olevien liuosten mitattujen pH-arvojen perusteella (ei kuvassa).

Kuten kuviosta 1 käy ilmi, eri alavaiheet ovat lisäksi yhteydessä toisiinsa kanavilla 29 ja 30 osan absorbointiliuoksesta syöttämiseksi alavaiheesta edeltävään alavaiheeseen, ts. alavaiheesta 6 alavaiheeseen 7 samoin kuin alavaiheesta 7 alavaiheeseen 8.

Lopuksi järjestetään ulosmenokanava 31 vetysulfidipitoisen nesteen poistamiseksi talteenottoastiasta 21 ja alavaiheesta 8.

Kuvio 2 on prosessikaavio, joka valaisee keksinnön mukaista menetelmää. Kuten prosessikaaviossa esitetään, vetysulfidia ja hiilidioksidia sisältävä kaasu 3 käsitellään ensimmäisessä vaiheessa laitteistossa, joka sisältää säiliön 1 vetysulfidin absorboimiseksi, kuten kuvataan edellä viitaten kuvioon 1. Vetysulfidin absorbointia ei keksinnön mukaisesti tehdä ensimmäisessä vaiheessa 100-%:isesti, ts. vetysulfidia ei absorboida kokonaan ensimmäisessä vaiheessa, vaan vain niin pitkälle, että pääosa vetysulfidista, ts. vähintään 50 %, edullisesti noin 60 - 97 %, edullisemmin noin 80 - 95 % ja edullisimmin noin 90 % vetysulfidista absorboituu ensimmäisessä vaiheessa. Ensimmäinen ja toinen vaihe absorboivat edullisesti yhteensä vähintään noin 98 % kaasun vetysulfidisisä-
 löstä.

Siten puhdistettu kaasu 5, joka sisältää vielä vetysulfidia ja hiilidioksidia, syötetään sitten ensimmäisestä vaiheesta toiseen vaiheeseen, jossa kaasu ensin poltetaan vetysulfidin muuttamiseksi rikkidioksidiksi ja märkäpuhdistetaan sitten pesurissa muodostuneen rikkidioksidin absorboimiseksi.

Kuten kuviossa 2 esitetään, poltto tapahtuu polttolaitteessa 32, jossa on polttovälineet 33, esimerkiksi poltin, sisääntulon 34 kautta syötetyn kaasun 5 polttamiseksi ja vetysulfidin hapettamiseksi rikkidioksidiksi. Kuten edellä mainittiin, polttolaite 32 voi koostua olemassa olevista laitteista, kuten kuorenpolttokattilasta tai meesauunista. Rikkidioksidia sisältävä savukaasu poistetaan ulosmenon 35 kautta ja johdetaan märkäpesuriin 36, joka käsittää säiliön 37, jossa on sisääntulo 38 rikkidioksidi-
 pitoista kaasua varten, ulosmeno 39 puhdistettua kaasua 40 varten ja välineet 41 emästä sisältävän liuoksen syöttämiseksi. Kuten edellä mainittiin, emästä sisältävä liuos sisältää alkalimetalli- tai maa-alkalimetallihydroksidia, edullisesti natriumhydroksidia. Liuosta kierrätetään pum-

pun 42 ja suuttimien 43 avulla, joilla se hajotetaan hienojakoiseksi ja saatetaan vastavirtaan kosketukseen rikkidioksidipitoisen kaasun kanssa, niin että liuos absorboi rikkidioksidin. Rikkidioksidin absorption optimoimiseksi
 5 ilman kilpailevaa hiilidioksidin absorptiota liuoksen pH säädetään suunnilleen alueelle 6 - 8, edullisesti 7 - 7,5. Rikkidioksidia absorboinut liuos poistetaan toisesta vaiheesta kohdassa 44.

Keksintöä kuvataan nyt tarkemmin sitä rajoittamattoman esimerkin avulla.
 10

Esimerkki

Tehtiin koe vetysulfidin poistamiseksi selektiivisesti mustalipeän haihdutuksessa syntyneestä kaasusta. Käytettiin edellä kuvattua ja kuvoiden 1 ja 2 esittämää
 15 tyyppiä olevaa laitteistoa.

Menetelmän ensimmäisessä vaiheessa vetysulfidin absorptio tapahtui normaalipaineessa, syötekaasun lämpötila oli noin 60 °C, ja se sisälsi 1,13 mol-% vetysulfidia ja 16,9 mol-% hiilidioksidia. Kaasu oli kylläistä vesihöyryn suhteen kyseisessä lämpötilassa, mikä vastasi noin
 20 18,7 mol-%:a vettä. Syötekaasuvirtaus oli 38 280 m³/h (NTP), jolloin kaasun nopeudeksi absorptiotornissa tuli noin 3,1 m/s. Absorptiotornin korkeus oli 6,25 m, ja kahden ensimmäisen alavaiheen korkeus oli kummankin 1,5 m,
 25 kun taas kaasun syöttösuunnassa katsottuna viimeisen alavaiheen korkeus oli 1 m. Kukin alavaihe oli varustettu täytteellä, joka oli tyyppiä Mellapack 500 (valmistaja Sulzer). Tornin läpimitta oli 2,3 m.

Tuoretta absorbointiliuosta, joka käsitti 8,8 m³/h natriumkarbonaattiliuosta (2 mol/l), jonka lämpötila oli
 30 noin 60 °C, syötettiin tornin viimeiseen alavaiheeseen kierrätetyn absorbointiliuoksen ohella, niin että tornin viimeiseen alavaiheeseen syötettiin yhteensä noin 50 m³/h absorbointiliuosta. Syötetyn absorbointiliuoksen pH oli
 35 noin 11,0, ja se laski vetysulfidin absorboitumisen vuoksi

suunnilleen arvoon 10,2 liuoksen kulkiessa tämän alavaiheen läpi. Kuljettuaan tämän alavaiheen läpi liuos syötettiin talteenottoastiaan, jonka tilavuus oli 1,5 m³ ja jossa liuos regeneroitiin lisäämällä natriumhydroksidiliuosta (2,5 mol/l), jonka lämpötila oli noin 60 °C, niin että liuoksen pH kohosi takaisin suunnilleen arvoon 11,0. Sit-

5 ten regeneroitu liuos kierrätettiin pumpun avulla absorptiotornin viimeiseen alavaiheeseen vetysulfidin uutta absorbointia varten.

10 Talteenottoastiasta poistettiin noin 11 m³/h absorbointiliuosta välissä olevan alavaiheen talteenottoastiaan, josta pumpattiin samalla tavalla kuin edellisessä alavaiheessa noin 50 m³/h absorbointiliuosta, jonka pH oli noin 11,0, välissä olevaan alavaiheeseen, josta poistettiin

15 absorbointiliuosta, jonka pH oli noin 10,2, kierrätettäväksi talteenottoastiaan. Liuos regeneroitiin talteenottoastiassa lisäämällä natriumhydroksidiliuosta (2,5 mol/l), jonka lämpötila oli noin 60 °C, kuten edellisessä alavaiheessa.

20 Välissä olevan alavaiheen talteenottoastiasta poistettiin noin 13,5 m³/h absorbointiliuosta ensimmäisen (alimman) alavaiheen talteenottoastiaan, josta pumpattiin 50 m³/h absorbointiliuosta, jonka pH oli noin 11,0, kaasun syöttösuunnassa katsottuna ensimmäiseen alavaiheeseen.

25 Kuljettuaan tämän vaiheen läpi ja absorboituaan siinä vetysulfidia liuos, jonka pH oli noin 10,2, poistettiin kierrätettäväksi talteenottoastiaan. Liuos regeneroitiin talteenottoastiassa samalla tavalla kuin edellisissä alavaiheissa lisäämällä natriumhydroksidiliuosta (2,5 mol/l),

30 jonka lämpötila oli noin 60 °C, niin että regeneroidun liuoksen pH oli noin 11,0. Kolmen alavaiheen talteenottoastioihin lisättiin yhteensä noin 8,6 m³/h natriumhydroksidiliuosta (2,5 mol/l).

Ensimmäisen (alimman) alavaiheen talteenottoastiasta poistettiin noin 17,5 m³/h liuosta, jonka HS⁻-pitoi-

35

suus oli 1 mol/l. Absorptiotornista poistuva kaasus sisälsi 0,113 mol-% vetysulfidia ja 16,4 mol-% hiilidioksidia. Vetysulfidin erotusaste oli menetelmän ensimmäisessä vaiheessa noin 90 %, ja vetysulfidiselektiivisyys oli erotuksessa noin 0,67 %.

Sitten seurasi menetelmän toinen vaihe. Ensimmäisen vaiheen absorptiotornista poistuva kaasupoltettiin uunissa, johon lisättiin 31 700 m³/h (NTP) ilmaa, mikä antoi tulokseksi 66 000 m³/h (NTP) savukaasua, joka sisälsi 650 ppm SO₂:a (1 930 mol/h). Tämä savukaasu johdettiin edellä kuvattua tavanomaista tyyppiä olevaan SO₂-pesuriin. Pesurissa kului 1,54 m³/h natriumhydroksidiliuosta (2,5 mol/l), ja pesuriin syötettiin lisäksi 2,0 m³/h tuoretta vettä sisään tulevan savukaasun jäähdyttämiseksi kyllästyslämpötilaan.

Pesurista poistuvan kaasun SO₂-pitoisuus oli 12 ppm, mikä vastasi ainemäärää 35 mol/h (1,12 kg/h rikkiä). Syötetyn absorbointiliuoksen pH pidettiin vakioarvossa 7,2. Absorbointiliuosta kierrätettiin pesurissa kokonaisvirtausnopeudella 170 m³/h. Pesurista poistettiin 1,8 m³/h liuosta, jonka kokonaisrikkipitoisuus (SO₃²⁻ + HSO₃⁻ + SO₄²⁻) oli 1,05 mol/l. Rikin kokonaiserotusaste, ts. vetysulfidin erotusaste ensimmäisessä vaiheessa ynnä rikkidioksidin erotusaste toisessa vaiheessa oli siten 99,8 %. Ensimmäisessä vaiheessa kului 860 kg/h natriumhydroksidia ja toisessa vaiheessa 152 kg/h natriumhydroksidia, ts. NaOH:aa kului yhteensä 1 012 kg/h rikin erotusasteen 99,8 % aikaansaantiin.

Vertailua varten menetelmä toistettiin käyttämällä kuitenkin tällä kertaa vain ensimmäistä vaihetta, ts. vetysulfidin polttoa rikkidioksidiksi, ja muodostuneen rikkidioksidin absorptiota ei tehty. Vetysulfidin erotus ensimmäisessä vaiheessa tehtiin sen sijaan niin pitkälle, että 98 % vetysulfidista tuli erotetuksi. Vetysulfidiselektiivisyys on 0,15 erotettaessa 90 - 98 % vetysulfidista. Koko vaiheen kokonaissелеktiivisyys on siten noin

0,55. Tällä saatiin aikaan NaOH-kulutus 1 751 kg/h, ts. NaOH-kulutus oli yli 70 % suurempi kuin keksinnön mukaisessa menetelmässä huolimatta siitä, että rikin kokonaiserotusaste oli alempi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vetysulfidin poistamiseksi nesteabsorption avulla selektiivisesti kaasusta (3), joka sisältää sekä vetysulfidia että hiilidioksidia, t u n n e t t u siitä, että kaasu (3) saatetaan ensimmäisessä vaiheessa pääosan poistamiseksi kaasun vetysulfidisisällöstä kosketukseen vähintään yhdessä alavaiheessa (6, 7, 8) karbonaattipitoisen emäksisen liuoksen (25) kanssa, jonka pH-arvoa säädetään absorption aikana lisäämällä hydroksidia (26, 27, 28), ja että kaasu poltetaan sen jälkeen toisessa vaiheessa jäljellä olevan vetysulfidin muuttamiseksi rikkidioksidiksi, joka absorboidaan emästä sisältävään liuokseen, joka pH-arvoa säädetään lisäämällä emäksistä liuosta tai emäksistä ainetta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasu (3) saatetaan mainituksa ensimmäisessä vaiheessa kosketukseen natriumkarbonaattia sisältävän liuoksen (25) kanssa.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasu (3) saatetaan kosketukseen viherlipeän, valkolipeän tai heikkolipeän, erityisesti viherlipeän, kanssa.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karbonaattipitoisen emäksisen liuoksen pH-arvoa säädetään mainituksa ensimmäisessä vaiheessa alkalimetallihydroksidia sisältävän nesteen (26, 27, 28) avulla.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH-arvoa säädetään viherlipeän, valkolipeän tai heikkolipeän, edullisesti valkolipeän tai heikkolipeän, erityisesti valkolipeän avulla.

6. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasu saatetaan mainituksa ensimmäisessä vaiheessa kosketukseen

karbonaattipitoisen liuoksen (25) kanssa, jonka pH on noin 9 - 12, edullisesti noin 10 - 11.

5 7. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitussa toisessa vaiheessa kaasu absorboidaan polton jälkeen vesi-
liuokseen, jonka pH on noin 6 - 8, edullisesti noin 7,0 - 7,5.

10 8. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä vaiheessa poistetaan noin 60 - 97 %, edullisesti noin 80 - 95 % kaasun vetysulfidisisällöstä.

15 9. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaikkiaan poistetaan vähintään noin 98 % kaasun vetysulfidisisällöstä.

10. Laitteisto vetysulfidin poistamiseksi nesteabsorption avulla selektiivisesti kaasusta (3), joka sisältää sekä vetysulfidia että hiilidioksidia, t u n n e t t u siitä, että se käsittää

20 a) säiliön (1), jossa on kaasun sisäänvalo (2) ja kaasun ulosmeno (4) ja joka sisältää täytettä (9) järjestettynä joukkoon peräkkäisiä alavaiheita (6, 7, 8); välineet (25) karbonaattipitoisen liuoksen syöttämiseksi kaasun syöttösuunnassa katsottuna viimeiseen alavaiheeseen ja
25 kussakin alavaiheessa välineet karbonaattipitoisen liuoksen syöttämiseksi kyseisen alavaiheen läpi vastavirtaan kaasuun nähden ja liuoksen kierrättämiseksi kyseisen alavaiheen yläpuolelle; alavaiheiden välille järjestettyjä kanavia (29,30) osan liuosvirrasta syöttämiseksi alavaiheesta kaasun syöttösuunnassa katsottuna edelliseen alavaiheeseen; välineet (26, 27, 28) hydroksidin syöttämiseksi karbonaattipitoiseen liuokseen vähintään yhdessä alavaiheista (6, 7, 8) ja kaasun syöttösuunnassa katsottuna ensimmäisestä alavaiheesta lähtevän ulosmenokanavan (31)
30 vetysulfidia sisältävän liuoksen poistamiseksi,

b) polttolaitteen (32), jossa on sisäänmeno (34) säiliön (1) kaasulle tarkoitettusta ulosmenosta (4) tulevaa vetysulfidipitoista kaasua (5) varten; polttovälineet (33) syötetyn kaasun polttamiseksi ja sen sisältämän vetysulfidin muuttamiseksi rikkidioksidiksi ja ulosmeno (35) rikkidioksidia sisältävän kaasun poistamiseksi polttolaitteesta (32), ja

c) märkäpesurin (36), joka soveltuu poltossa muodostuneen rikkidioksidin absorbointiin ja käsittää säiliön (37), jossa on sisääntulo (38) polttolaitteesta (32) tulevaa rikkidioksidipitoista kaasua varten; ulosmeno (39) puhdistettua kaasua (49) varten; välineet (41, 42, 43) vesipitoisen liuoksen, jonka pH-arvoa säädetään lisäämällä emäksistä liuosta tai ainetta, syöttämistä, kierrättämistä ja hienojakoiseksi hajottamista varten sen saattamiseksi kosketukseen syötetyn rikkidioksidipitoisen kaasun kanssa ja välineet (44) rikkidioksidia absorboineen liuoksen poistamiseksi.

PATENTKRAV

1. Sätt att genom vätskeabsorption selektivt avlägsna
5 svavelväte från en gas (3), som innehåller både svavelväte
och koldioxid, k ä n n e t e c k n a t därav, att gasen
(3), i en första etapp för att avlägsna huvuddelen av ga-
sens svavelväteinnehåll, bringas i kontakt i minst ett
steg (6, 7, 8) med en karbonatinnehållande alkalisk lös-
10 ning (25) vars pH under absorptionen justeras genom till-
sättning av en hydroxid (26, 27, 28), och att gasen däref-
ter i en andra etapp förbrännes för omvandling av reste-
rande svavelväte till svaveldioxid, som absorberas i en
vattenlösning, vars pH justeras genom tillsättning av en
15 alkalisk lösning eller alkalisk substans.

2. Sätt enligt kravet 1, k ä n n e t e c k n a t
därav, att gasen (3) i den första etappen bringas i kon-
takt med en natriumkarbonatinnehållande lösning (25).

3. Sätt enligt kravet 2, k ä n n e t e c k n a t
20 därav, att gasen (3) bringas i kontakt med grönlut, vitlut
eller svaglut, särskilt grönlut.

4. Sätt enligt kravet 1, k ä n n e t e c k n a t
därav, att i den första etappen den karbonatinnehållande,
alkaliska lösningens pH justeras med en alkalimetallhydr-
25 oxidinnehållande vätska (26, 27, 28).

5. Sätt enligt kravet 4, k ä n n e t e c k n a t
därav, att pH justeras med vitlut, grönlut eller svaglut,
företrädesvis vitlut eller svaglut, särskilt vitlut.

6. Sätt enligt något av de föregående kraven,
30 k ä n n e t e c k n a t därav, att i den första etappen
gasen bringas i kontakt med den karbonatinnehållande lös-
ningen (25) vid ett pH av ca 9-12, företrädesvis ca 10-11.

7. Sätt enligt något av de föregående kraven,
k ä n n e t e c k n a t därav, att gasen i den andra
35 etappen efter förbränningen absorberas i vattenlösningen
vid ett pH av ca 6-8, företrädesvis ca 7,0-7,5.

8. Sätt enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att ca 60-97%, företrädesvis ca 80-95%, av gasens svavelväteinhåll avlägsnas i den första etappen.

- 5 9. Sätt enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att sammanlagt minst ca 98% av gasens svavelväteinhåll avlägsnas.

10. Anordning för att genom vätskeabsorption selektivt avlägsna svavelväte från en gas (3), som innehåller både svavelväte och koldioxid, k ä n n e t e c k - n a d därav, att den inbegriper

- a) en behållare (1) med ett gasinlopp (2) och ett gasutlopp (4), varvid behållaren (1) innehåller fyllning (9) som är anordnad i flera efter varandra anordnade steg 15 (6, 7, 8); organ (25) för tillförsel av en karbonatinnehållande lösning till det sista steget, sett i gasens matningsriktning, varvid varje steg inbegriper organ för matning av den karbonatinnehållande lösningen genom steget i motström mot gasen och för återcirkulation av lösningen 20 över steget; ledningsorgan (29, 30) mellan stegen för matning av en delström av lösningen från ett steg till ett föregående steg, sett i gasens matningsriktning; och organ (26, 27, 28) för tillförsel av en hydroxid till den karbonatinnehållande lösningen i åtminstone ett av stegen (6, 25 7, 8); samt en utloppsledning (31) från det första steget, sett i gasens matningsriktning, för utmatning av vätesulfidinhållande vätska,

- b) en förbränningsanordning (32) med ett inlopp (34) för svavelväteinhållande gas (5) från gasutloppet (4) på 30 behållaren (1), förbränningsorgan (33) för förbränning av inmatad gas och omvandling av dess svavelväte till svaveldioxid, och ett utlopp (35) för utmatning av svaveldioxidinhållande gas från förbränningsanordningen (32), samt

- c) en våtreningsanordning (36) för absorption av den 35 vid förbränningen bildade svaveldioxiden, vilken våtreningsanordning (36) inbegriper en behållare (37) med inlopp (38) för svaveldioxidinhållande gas från förbrän-

ningsanordningen (32); ett utlopp (39) för renad gas (40); organ (41, 42, 43) för tillförsel, cirkulation och finfördelning av en vattenlösning, vars pH justeras genom tillsättning av en alkalisk lösning eller alkalisk substans, 5 till kontakt med inmatad, svaveldioxidinnehållande gas, och organ (44) för utmatning av lösning, som absorberat svaveldioxid.

10

15

20

25

30

35

FIG. 1

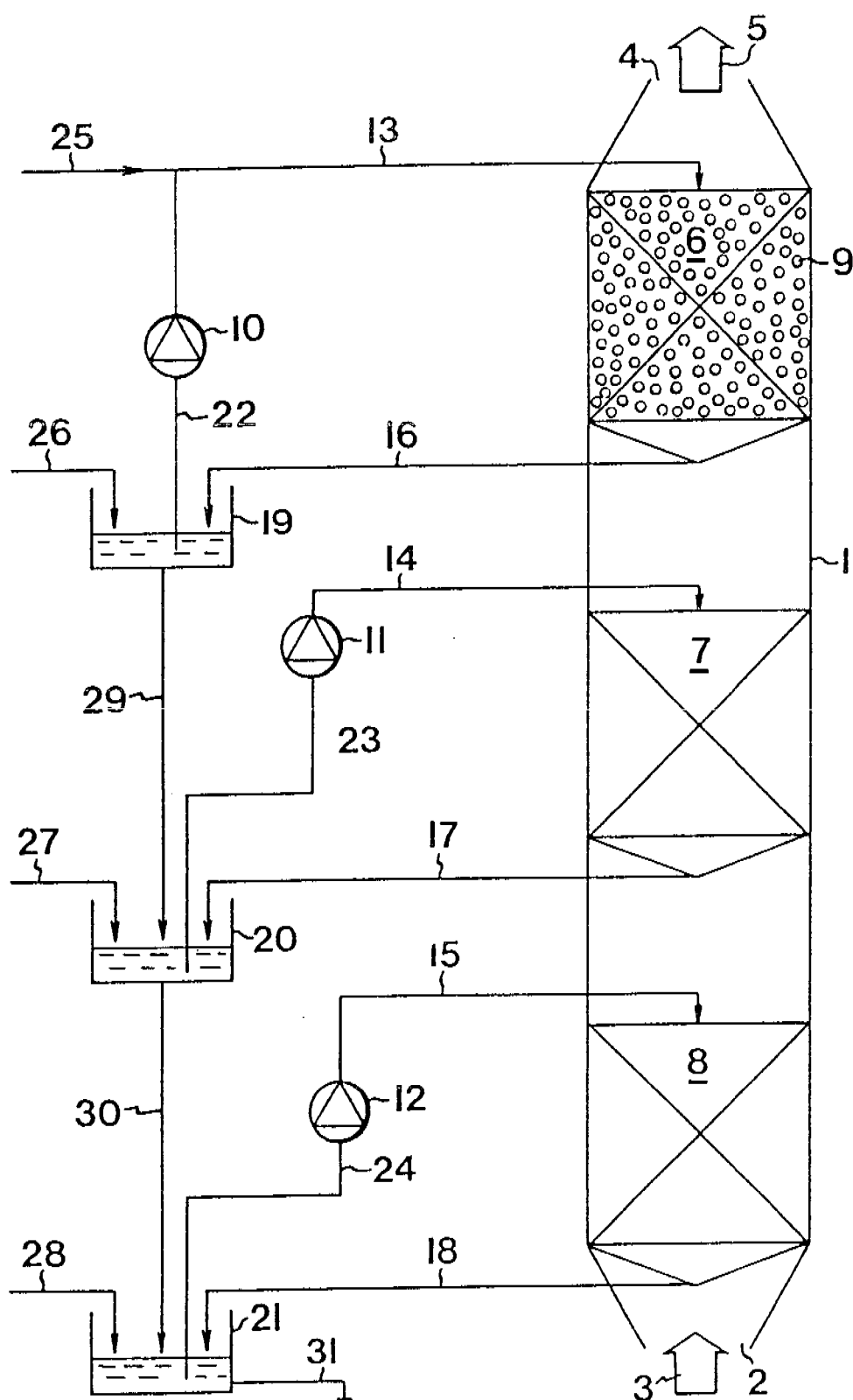


FIG. 2

