

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 123029

Int. Cl. C 01 b 17/60 Kl. 12i-17/60

Patentsøknad nr. 5201/68 Inngitt 27.XII.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 30.VI.1969

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 20.IX.1971

Prioritet begjært fra: 28.XII.1967 og 4.VII.1968
Frankrike,
nr. PV 134.054 og
PV 157.959

Ugine Kuhlmann, 10 Rue du Général Foy, Paris (Seine),
og
Weiritam, 52, Rue Deguingang, Levallois (Hauts-de-Seine), Frankrike.

Oppfinnere: Amand Delzenne, 373, rue de Lille, Marquette (Nord),
Raymond Hamelin, 74, bis Bld Maurice Barrès, 92 - Neuilly,
Michel Outin, 15, rue Marcel Renault, Paris 17ème (Seine),
og
Claude Pelecier, 56, rue de Passy, Paris 16ème (Seine),
Frankrike.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S.

Fremgangsmåte til gjenvinning av svoveldioksyd som finnes i små
konsentrasjoner i restgasser.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte som tillater gjenvinning av svoveldioksyd inneholdt i restgasser slik som rök, særlig når innholdet av SO_2 er lite og befinner seg særlig mellom 1000 og 5000 volumdeler pr. million.

I fremgangsmåten ifölge foreliggende oppfinnelse benyttes reaksjoner hvis anvendelse allerede har vært foreslått tidligere for behandling av gass som har et visst innhold av SO_2 . Man vet i virkeligheten at vandige oppløsninger av ammoniumsulfitt eller bisulfitt er istand til å absorbere svoveldioksyd inneholdt i restgasser og at oppløseligheten av SO_2 er forholdsvis stor i disse oppløsninger. Likeledes er det kjent å gjenvinne svoveldioksyd ved å gå ut

123029

fra de nevnte oppløsninger, idet desorbsjonen av SO_2 foregår etter klassiske fremgangsmåter ved oppvarming under vakuum.

Dog har behandlingen av restgasser med lite innhold av SO_2 budt på spesielle problemer når det angår oppnåelse av optimale utbytter, særlig med henblikk på gjenvinning av størst mulig mengde SO_2 under økonomiske betingelser. Et slikt problem er imidlertid vesentlig særlig på grunn av de aktuelle krav angående fjernelse av restgasser fra atmosfæren som stilles for å bekjempe forurensning av luften.

De generelle angivelser med hensyn på teknikkens stand finnes særlig angitt i det franske patent nr. 1.458.016. Den fremgangsmåte som er beskrevet i dette patent er basert på det faktum at istedenfor å arbeide i fuktighet med stort absorpsjonsvolum foretas en kondensasjon av nøytralt ammoniumsulfitt ved å gå ut fra gasstilstand med dannelse av en tåke som deretter kan være utfelt. For dette formål forutsetter den kjente fremgangsmåte innførelse av gassformet ammoniakk i restgass-strømmen som skal renses, deretter pulverisering i rågassen i blanding med amoniakken fra en væske som inneholder ammoniumsulfitt eller ammoniumbisulfitt og/eller ammoniumsulfat og til slutt separering av de behandlede gasser.

I motsetning til den sistnevnte fremgangsmåte foregår oppfinnelsen ad våt vei. Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte til utvinning av svoveldioksyd i restgasser med et innhold av SO_2 som ligger mellom 1000 og 5000 deler pr. million målt som volum og underkastes minst én vandig forvaskning ved hjelp av en vandig sulfittisk lut, hvorefter svoveldioksyd absorberes fra gasene ved hjelp av vandige oppløsninger av ammoniakksulfitt og/eller bisulfitt, hvorefter de desorberes fra de samme oppløsninger, og den karakteriseres ved at absorpsjonen av den SO_2 som inneholdes i den forvaskede gass foretas ved en temperatur som går fra 20 - 55°C, idet forholdet mellom SO_2 og NH_3 holdes mellom 0,7 og 0,8 og konsentrasjonen av sulfitt eller bisulfitt ligger mellom 300 og 500 g/l, og at man deretter utfører desorbsjonen av SO_2 ved en temperatur på 70 - 75°C under et redusert trykk på 650 - 700 mm Hg, idet forholdet mellom SO_2 og NH_3 ved utløpet fra desorbsjonen er nær 0,7, slik at oppløsningen kan recykleres direkte med henblikk på absorpsjon av ekstra mengder SO_2 .

Takket være de driftsbetingelser som anvendes ifølge fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse oppnås samtidig en

effektiv absorpsjon av svoveldioksyd og en hurtig og lett desorbsjon av svoveldioksydet uten tap av ammoniakk, hvilket tillater en direkte recyklering av uttømte oppløsninger mot absorpsjonsanlegget.

Den i og for seg kjente forutgående vasking tillater at gassen eller røkgassene befris for svoveldioksyd eller svovelsyre, eller sulfater som inneholdes i disse, særlig ammoniumsulfat som skriver seg fra at man hyppig sprøyter inn ammoniakk i røkgassene for å eliminere korrosjonsfenomenene som skriver seg fra nærvær av SO_3 .

Man vet i virkeligheten at en enkel vasking med vann er utilstrekkelig til å eliminere svoveldioksyd som befinner seg i restgassene og at det tilrådes i gassen før vasking å innføre en tilstrekkelig mengde gassformet ammoniakk. Svoveldioksydet blir således bundet i form av ammoniumsulfat.

Man har likeledes funnet, ifølge foreliggende oppfinnelse at oksydasjonen av de sulfittholdige oppløsninger med oksygen inneholdt i røkgassene bare er av betydning hvis disse inneholder stoffer som kan katalysere oksydasjonen. Disse stoffer kan spesielt være enten faste stoffer som inneholdes i støv, aske, slam, etc., særlig jernoksyder eller vanadiumoksyder eller gassformede nitrogenoksyder. Det er velkjent at svovelholdige oppløsninger oksyderes av disse nitrogenoksyder ifølge slike kjemiske reaksjoner hvori de spiller rolle som katalysatorer. I denne henseende kan vises til de franske patenter nr. 707.992 og 1.335.212.

I det spesielle tilfelle hvor de behandlede gasser inneholder betydelige mengder nitrogenoksyder, dvs. minst 50 deler pr. million, foreskriver oppfinnelsen å vaske gassene med en oppløsning som inneholder ammoniumsulfitt og/eller ammoniumbisulfitt. Ammoniumionet kan være erstattet i dette tilfelle med natriumion.

Ifølge en utførelsesform som er særlig fordelaktig ifølge oppfinnelsen anvendes for den i og for seg kjente forutgående vasking av gassene den oppløsningsfraksjon som er fjernet på forhånd fra absorpsjon-desorbsjons-kretsløpet av svoveldioksyd, da denne inneholder en viss mengde ammoniumsulfitt og ammoniumbisulfitt. Alt ettersom for-fjerningen skal utføres før og/eller etter desorbsjonen av SO_2 kunne man modifisere sammensetningen av erholdt oppløsning med henblikk på sulfitt og bisulfitt og således tilpasse til bedre betingelser for reduksjon av nitrogenoksyd inneholdt i gassene. Man kan med fordel anvende oppløsninger av ammoni-

123029

unsalter som har konsentrasjoner som varierer fra 2 til 4 mol/liter med en mengde bisulfitt som ligger mellom 0,3 og 0,5.

Man anvender med forsett en fortynnet oppløsning for å unngå krystallisasjon av sulfitt i vasken. Denne krystallisasjon kan være fremkalt ved fordampning av en del av oppløsningens vann, hvilket fører gassens temperatur til en lavere verdi og ved økning av innhold av sulfat i oppløsningen som nedsetter ammoniumsulfittets oppløselighet. Man har kunnet iaktta at når den forutgående vasking utføres med en sulfitisk eller bisulfitisk oppløsning kunne svovelsyreanhydridet, som inneholdes i gassen, være absorbert med frigivelse av en ekvimolekylar mengde svoveldioksyd SO_2 . Denne som er medrevet av gassene kan gjenvinnes i absorpsjonsvaskeren for svoveldioksyd, og parallelt en del av sulfitten som er tilstede som oksyd i sulfat.

Prøvene som er utført innenfor rammen av foreliggende oppfinnelse har ikke tillatt å vise en forskjellig oppførsel for de forskjellige nitrogenoksyder. Disse er forøvrig i praksis vanligvis tilstede i blanding. Det synes at ved innvirkning på den sulfitiske eller bisulfitiske oppløsning gir de enten molekyler nitrogen eller oppløselige forbindelser (f.eks. nitrosylsalter). I et typisk eksempel har den totale konsentrasjon av nitrogenoksyder vært nedsatt med 60 % (fra 350 deler/million til 140 deler/million), ved en enkel forutgående vasking av de røkgasser som skal behandles.

For-vaskingen av gassene kan fortrinnsvis være utført i en vaskeanordning av den type som er beskrevet i det franske patent nr. 1.500.130. De karakteristiske trekk ved den beskrevne vaskeanordning, spesielt under henvisning til fig. 1 på tegningen i det nevnte patent, er innført i foreliggende beskrivelse som henvisning. Det henvises da til tekst og tegning i det franske patent nr. 1.500.130 for å finne alle de karakteristiske trekk ved konstruksjonen og virkningen av et slikt apparat.

Med hensyn til de betingelser som foreskrives for absorpsjonen av SO_2 ved hjelp av sulfitiske eller bisulfitiske vanlige oppløsninger viser oppfinnelsen at absorpsjonskapasiteten for disse oppløsninger varierer med molekylarforholdet SO_2/NH_3 på den ene side og med fortynningen på den annen side. Det er funnet at absorpsjonsutbyttene når et maksimum for verdier for forholdet SO_2/NH_3 som befinner seg mellom 0,7 og 1 og fortrinnsvis mellom 0,7

og 0,8, og for konsentrasjoner av sulfitt eller bisulfitt som ligger mellom 300 og 500 g/liter. En gass som inneholder 3000 deler/million SO_2 behandlet med en ammoniumsulfitt og ammoniumbisulfitt-oppløsning inneholdende ca. 200 g/l sulfitt og 200 g/l bisulfitt forlater absorpsjonsanordningen med en konsentrasjon under 50 deler/million og mengde av oppløsning er regulert slik at det oppnås væsker hvori molekylarforholdet SO_2/NH_3 skal være nær 1. Temperaturen for gassene og mengden av oppløsning skal være slik at man unngår at damptrykket for disse oppløsninger vil være over ved konsentrasjoner på SO_2 i gassene og at ovenfra og ned i apparatet skal forholdet SO_2/NH_3 i oppløsningen variere fra 0,7 til 1.

Absorpsjonen utføres i en anordning som sikrer en intim kontakt mellom den gass som skal behandles og de vandige oppløsninger av ammoniumsulfitt og/eller ammoniumbisulfitt. En anordning som er hensiktsmessig for de krav som oppfinnelsen stiller er f.eks. beskrevet i det franske patent nr. 1.500.130.

Man vil bemerke at det ikke er sjeldent å finne spor av oksygen i gassene eller røkgassene, slik at en del av ammoniumsulfittet overføres til ammoniumsulfat. Man har funnet et forhold mellom mengde sulfat og absorpsjonseffekten for oppløsningene og man har således kunnet bestemme at den maksimale tillatelige mengde er 50 g/liter av sulfat. Ved utløpet fra absorpsjonsanordningen er det da nødvendig å foreta en spyling eller rensing av væskene før disse sendes inn i desorpsjonsanordningen slik at det unngås en anrikning av sulfat.

De oppløsninger som er anriket på svoveldioksyd blir deretter innført i en desorpsjonskolonne. Man har funnet at desorpsjonen foregår så meget lettere hvis man opererer under redusert trykk og man har godtgjort denne nedre grense for det reduserte trykk og den øvre grense for temperaturen som fører til en maksimal desorpsjon uten tap av ammoniakk i oppløsningen.

For dette formål innføres de nevnte oppløsninger som er anriket på SO_2 til toppen av en kolonne som kan være forsynt med Raschig-ringer ved en temperatur i en størrelsesorden på 70 - 75°C. Man holder i kolonnen et redusert trykk på 650 - 700 mm Hg, og oppløsningene som kommer ut ved bunnen av kolonnen blir oppvarmet enten direkte eller indirekte, slik at temperaturen ved kolonnens fot holdes på ca. 105°C. Under disse betingelser etter regulering av varme-

123029

mengden som føres til kolonnens bunn, gjenvinnes SO_2 som er absorbert på forhånd og man oppnår ved utgangen av desorbsjonskolonnen en oppløsning hvori molekylarforholdet SO_2/NH_3 er senket til en verdi som ligger nær 0,7, slik at denne væske kan direkte recykleres i absorbsjonsanordningen.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse skal vises i det følgende under henvisning til tegningen, som skjematisk viser et anlegg for gjenvinning av SO_2 ved å gå ut fra røkgasser eller restgasser.

I vaskeanordningen 1 bringes gasser 2 som skal renses og en sulfitisk væske i kontakt i motstrøm og som ved hjelp av en pumpe 5 sendes til toppen av vaskeanordningen ved 9 for å sikre en god gass-væskontakt. Væsken absorberer sulfater som er tilstede og reduserer helt eller delvis nitrogenoksydene. En restmengde av vann og av sulfitisk oppløsning 7 ankommer til vaskeren 1 mens en væske som er ladet med sulfat trekkes ut ved 6. Gassen som er avkjølt i anordningen mettet med fuktighet forlater denne absorbsjonsinnretning ved 3 for ved 10 å gå inn i en absorbsjonsinnretning 8 etter å ha mottatt ved 12 en mengde ammoniakk som er nødvendig for å kompensere for de mekaniske tap og NH_3 som er eliminert av sulfatet 6. I denne absorbsjonsinnretning 8 kommer gassen i kontakt i motstrøm med en sulfitisk oppløsning før den elimineres ved 11. Den sulfitiske oppløsning som bringes til sirkulasjon ved hjelp av en pumpe 3 sirkulerer i en utveksler 14 og sendes ved toppen av absorbsjonsinnretningen ved 15 og får ved 28 en mengde regenerert væske. Absorbsjonsinnretningen 8 mottar også ved 18 de sure kondensater fra utveksleren 23 og eventuelt en mengde vann 17. En del av de bisulfitiske væsker sendes ved 16 mot desorbsjonstårnet 21 og passerer gjennom en utveksler 19 før den går inn i desorbsjonstårnet 21, ved 20.

Den avgassede SO_2 passerer ved 22 inn i utveksleren 23 hvor den avgir hoveddelen av sin fuktighet og spor av ammoniakk. En vakuumpumpe 24 reduserer trykket i det indre av desorbsjonstårnet 21. SO_2 blir deretter tatt ut i utveksleren 25 før utløpet fra anlegget for benyttelse. Væsken som kommer ut av tårnet 26 passerer i en utveksler 19 hvor den avgir hovedmengden av sin varme til væsken som kommer inn i tårnet, før den befordres av pumpen 27 og innføres på ny i absorbsjonskretsløpet 28.

De typiske betingelser som anvendes i et slikt anlegg er f.eks. følgende:

Temperaturen i rågassene ved innløpet ved 2 i vaskeanordningen 1: 110 - 120°C.

Temperatur for rensede gasser som kommer ut ved 3 fra vaskeren 1: 48 - 50°C.

Temperatur i oppløsningen 9 fra forvasking: 52 - 55°C.

Konsentrasjon av salter i vaskeren 1: ≤ 330 g/l.

Andel lut fra forvasking: 200 m³/time.

Temperatur i oppløsningen i absorpsjonsanordningen 8: 40 - 45°C.

Andel lut i absorpsjonsinnretningen 8: 2,4 - 3 m³/time.

Konsentrasjon av salter i absorpsjonsinnretningen 8: mellom 700 og 900 g/l.

Temperatur ved inngangen for væsker i tårnet 21 fra desorpsjonen: 70 - 75°C.

Temperatur ved utgangen for væsker fra tårnet 21 fra desorpsjonen: 105 - 110°C.

Trykket i tårnet 21: 650 - 700 mm Hg.

Molart forhold SO₂/NH₃ i væsken som forlater tårnet 21: 0,7.

Temperatur ved utløpet fra utveksleren 23: 20°C.

De antydde verdier, særlig for temperaturene, kan variere noe, alt etter SO₂-innholdet i gassene. F.eks. hvis disse gasser er røkgasser som kommer fra en varmesentral hvis energi fåes ved forbrenning av brenselolje, varierer de antydde verdier for temperaturene i forvaskingen og absorpsjonen i anordningen som funksjon av brenseloljens sammensetning og sentralens forbrenning (overskudd av luft varierer alt ettersom sentralen går med redusert fart eller for full ladning).

Som et eksempel har man i et anlegg av den type som er beskrevet behandlet 100.000 m³/time restgass inneholdende 1400 deler pr. million SO₂ beregnet som volum, 30 deler/million av SO₃ og 350 deler/million nitrogenoksyder ved hjelp av en oppløsning av ammoniumsulfitt-bisulfitt inneholdende 160 g/l ammoniumsulfitt og 68 g/l ammoniumbisulfitt med en mengde som er tilstrekkelig til å sikre en god gass-væske-kontakt i absorpsjonsinnretningen 8 (resirkulasjon av en "pied de cuve" relativt lite viktig). Analysen av gassen som kommer ut fra vaskeinnretningen 1 viser at konsentrasjonen

123029

av nitrogenoksyder er falt til 140 deler/million, at totalmengden av SO_3 er eliminert og at andelen av SO_2 bare er nedsatt til 50 deler/million for å komme opp igjen til 1350 deler/million. Dette SO_2 går deretter inn i absorpsjonsinnretningen 8 hvor den absorberes av ammoniumsulfitt-bisulfitt-oppløsningen. Bisulfitt-oppløsningen blir deretter sendt til desorpsjonstårnet 21 og går etter avkjøling tilbake til absorpsjon.

SO_2 -gassen er gjenvunnet praktisk talt kvantitativt. En del av bisulfittoppløsningen er fjernet på forhånd (for å unngå økning av sulfatinnhold i oppløsningen), og etter å ha innstilt eventuelt ammoniakk og vann for å føre til en sulfitt-bisulfitt-titer som har den ønskede verdi, sendes det til primær-vaskeinnretningen 1 som da tillater en oppsamling av støv, SO_3 og en del av nitrogenoksydene. Den første vaskeinnretning 1 tjener også til å holde tilbake alle forurensninger som kan begunstige oksydasjon av ammoniumsulfittet og bisulfitt.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse består av en rensning i våt fase som kan være anvendt med hell for bekjempelse av forurensning av atmosfæren, særlig med henblikk på avsvovling av røkgasser. Fremgangsmåten tillater ikke bare å eliminere praktisk talt alle forbindelser av svovel som inneholdes i forbrenningsgassene, men også å gjenvinne praktisk talt kvantitativt dette svovel i form av svoveldioksyd som kan disponeres kommersielt, f.eks. i flytende form. Fremgangsmåten gir videre mulighet for i betydelig grad å redusere innholdet av nitrogenoksyder i forbrenningsgasser som kastes ut i atmosfæren. Fremgangsmåten har stor økonomisk interesse der salg av utvunnet SO_2 dekker anleggsomkostningene og medvirker til å amortisere disse.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til utvinning av svoveldioksyd i restgasser med et innhold av SO_2 som ligger mellom 1000 og 5000 deler pr. million målt som volum, og underkastes minst én vandig forvasking ved hjelp av en vandig sulfittisk lut, hvorefter svoveldioksyd absorberes fra gassene ved hjelp av vandige oppløsninger av ammoniumsulfitt og/eller bisulfitt, hvorefter de desorberes fra de samme oppløsninger, k a r a k t e r i s e r t v e d a t absorpsjonen av den SO_2 som inneholdes i den forvaskede gass, foretas ved en temperatur som går fra 20 - 55°C, idet forholdet mellom

SO_2 og NH_3 holdes mellom 0,7 og 0,8 og konsentrasjonen av sulfitt eller bisulfitt ligger mellom 300 og 500 g/l, og at man deretter utfører desorbsjonen av SO_2 ved en temperatur på 70 - 75°C under et redusert trykk på 650 - 700 mm Hg, idet forholdet mellom SO_2 og NH_3 ved utløpet fra desorbsjonen er nær 0,7, slik at oppløsningen kan recykleres direkte med henblikk på absorpsjon av ekstra mengder SO_2 .

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at for den forutgående vasking anvendes en oppløsning som inneholder ammoniumsulfitt og/eller ammoniumbisulfitt, særlig for gasser som inneholder minst 50 volumdeler pr. million av nitrogenoksyder.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at for den forutgående vasking anvendes en oppløsning som inneholder natriumsulfitt og/eller natriumbisulfitt.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at for den forutgående vasking av gasser anvendes en del av en oppløsning som på forhånd i absorpsjons-desorpsjons-kretsløpet er befridd for svoveldioksyd.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at man utfører fjernelsen av sulfittoppløsningen fra den forutgående vasking før og/eller etter desorbsjonen av SO_2 .

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at som sulfitisk vandig lut anvendes oppløsninger av ammoniumsalter som har konsentrasjoner som varierer fra 2 til 4 mol pr. liter med et bisulfitt/sulfitt-forhold som ligger mellom 0,3 og 0,5.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at i det tilfelle hvor gassene som skal behandles inneholder spor av oksygen, renses væskene som kommer ut fra absorpsjonsinnretningen før de sendes inn i desorpsjonsanordningen.

Anførte publikasjoner:

Tysk utl.skrift nr. 1.025.400
US patent nr. 2.134.481

123029

