



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

73603

C (45) *Patent*
...

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ B 01 D 53/14

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	852395
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	17.06.85
(23)	Alkupäivä - Giltighetsdag	17.06.85
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	18.12.86
(44)	Nähtäväsipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.87
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	

(71) Catena Oy, PL 54, 28101 Pori, Suomi-Finland(FI)

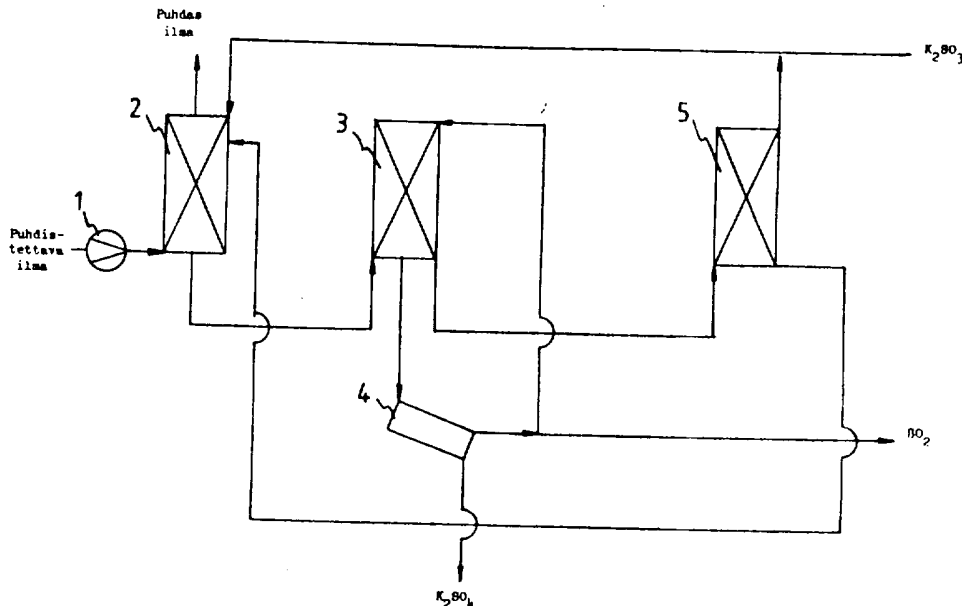
(72) Veli Sarkkinen, Pori, Suomi-Finland(FI)

(74) Seppo Laine Ky

(54) Menetelmä rikkipitoisissa kaasuissa kuten savukaasuissa olevan rikkidioksidin talteenottamiseksi ja hyväksikäyttämiseksi - Förfarande för tillvaratagande och tillgodogörande av svaveldioxiden i svavelhaltiga gaser såsom rökgaser

(57) Tiivistelmä:

Keksinnön kohteena on menetelmä rikkipitoisissa kaasuissa kuten savukaasuissa olevan rikkidioksidin talteenottamiseksi ja hyväksikäyttämiseksi. Keksinnön mukaan kaasussa oleva rikkidioksidi absorboidaan kaliumsulfiitin (K_2SO_3) kylläiseen tai melkein kylläiseen vesiliuokseen, ja absorbointia jatketaan kunnes liuos on tullut kylläiseksi liuokseen muodostuvan kaliumbisulfiitin suhteen. Kiteytynyt kaliumbisulfiitti erotetaan liuoksesta ja saatetaan lämpökäsittelyyn noin $200^{\circ}C$:ssa. Tuotteena saatavalle kaliumsulfaatile on laajasti käyttöä mm. lannoitteiden valmistuksessa.



73603

(57) SAMMANDRAG

Uppfinningen avser ett förfarande för återvinning och tillgodogörande av den svaveldioxid som finns i svavelhaltiga gaser såsom rökgaser. Enligt uppfinningen absorberas svaveldioxiden i gasen först i en mättad eller nästan mättad vattenlösning av kaliumsulfit (K_2SO_3) och absorptionen fortsätts tills lösningen blivit mättad med den kaliumbisulfit som bildas i lösningen. Den kristalliserade kaliumbisulfiten avskiljs från lösningen och bringas i värmebehandling vid ca $200^\circ C$. Kaliumsulfatet som erhålls som produkt finner användning inom vida områden, t.ex. vid framställningen av konstgödsel.

73603

Menetelmä rikkiptoisissa kaasuisa kuten savukaasuissa olevan rikkidioksidin talteenottamiseksi ja hyväksikäyttämiseksi

Esillä olevan keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen menetelmä rikkiptoisissa kaasuisa kuten savukaasuissa olevan rikkidioksidin talteenottamiseksi ja hyväksikäyttämiseksi.

Tämän menetelmän mukaan rikkidioksidi ensin absorboidaan sulfiitti-ioneja sisältävään liuokseen, minkä jälkeen rikkidioksidilla rikastunutta liuosta käsitellään sopivalla tavalla lopputuotteen valmistamiseksi.

Rikkidioksidin talteenotto-prosessit perustuvat useassa tapauksessa rikkidioksidin neutralointiin kalsiumkarbonaatilla tai kalsiumhydroksidilla. Neutralointi voidaan suorittaa joko ennen rikkidioksidivirran poistumista poltto- tai muusta prosessista tai rikkidioksidin talteenotto-prosessin yhteydessä. Tuloksena on tällöin kalsiumsulfiittia tai kalsiumsulfaattia menetelmän mukaan. Esimerkkinä teollisesta prosessista mainittakoon A. Ahlström Oy:n "Pyroflow®" tekniikka.

Saatavilla tuotteilla ei ole mitään jäte-käyttöarvoa, ja esim. muuta hyötykäyttöä omaavan tuhkan joukossa ne voivat jopa olla haitallisia.

Savukaasujen rikkidioksidi voidaan myös neutraloida natrium-, kalium- tai ammoniumemäksillä, esim. McGill:in prosessissa, jossa saadaan aikaan natriumsulfaattia tai Walther GmbH:n prosessissa, jolla voidaan tehdä ammoniumsulfaattia.

Ns. Wellman-Lord-prosessissa otetaan rikkidioksidi Na_2SO_3 -liuoksella, josta se ajetaan edelleen väkevänä virtana tarvittavaan prosessiin.

Käyttämällä kaliumemästä voidaan saada kaliumsuoloja.

Edellä mainittujen ratkaisujen varjopuolia on useitakin:

- emäkset ovat suhteellisen kalliita käytettäväiksi, koska saadut tuotteet ovat kaikki suurivolyymisiä tuotteita,
- kaliumsulfaattia lukuunottamatta saadut tuotteet ovat vähän käyttöarvoa omaavia,
- käytetyn emäksen valmistuksessa voi syntyä klooria, jolloin ilman puhdistusprosessin hyöty ympäristönsuojelun kokonaisuutta ajatellen on osittain laskenut.

Ennestään on ollut tunnettua käyttää rikkidioksidi-asetonivesiseoksia, jolloin rikkidioksidista saadaan ominaisuuksiltaan vahvoja mineraalihappoja vastaava happo ja sen hyötykäyttö laajenee olennaisesti. Kaliumsulfaatin valmistamiseksi on tällöin käytetty kaliumkloridia (KCl), joka on luonnosta suolana saatava mineraali.

Esimerkkinä tällaisesta menetelmästä mainittakoon CA-patenttijulkaisussa 832 931 (Wilson ja Bejoy) esitetty ratkaisu.

Viimeksi mainitut menetelmät ovat hyviä ja sinänsä käyttökelpoisia, mutta niitä voidaan käyttää ainoastaan jo talteenotetun rikkidioksidin hyödyntämiseen. Lisäksi prosessissa saadaan kaliumsulfiitista liuos, jota täytyy edelleen haihduttaa, jotta prosessista voitaisiin saada käyttökelpoista kiteistä tuotetta edelleen kaliumsulfaatiksi prosessointia varten. Haihdutus on paljon energiaa vaativa prosessivaihe.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuihin ratkaisuihin liittyvät epäkohdat ja saada aikaan uusi menetelmä rikkidioksidin talteenottamiseksi ja hyväksikäyttämiseksi.

Keksintö perustuu siihen, että rikkidioksidin talteenotto-prosessissa käytetään absorbenttina K_2SO_3 -liuosta, jolloin liuokseen absorboitunut rikkidioksidi reagoi kaliumsulfiitin ja veden kanssa ja muodostaa kaliumbisulfiittia, joka kiteisenä aineena voidaan ottaa talteen ja prosessoida edelleen kaliumsulfaatiksi.

Tässä yhteydessä käytetään termiä "absorboida" johdonmukaisesti kun halutaan ilmaista että rikkidioksidi otetaan tai imeytetään (sorboidaan) liuokseen. Näin siitä huolimatta että mainittu tapahtuma on luonteeltaan vain osittain kemiallinen, käsittäen oleellisesti fysikaalisen adsorboitumisen ensivaiheenaan.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnöllä saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä prosessin kokonaistaloudus muodostuu erittäin hyväksi. Energiakustannukset ovat huomattavasti aikaisempia prosesseja pienempiä koska kiteytykseen ja kiteisen aineen käsittelyyn käytettävä energimäärä on pienempi kuin haihdutukseen kuluva lämpöenergia. Tuotteena saatavalle kaliumsulfaatille on laajasti käyttöä mm. lannoitteiden valmistuksessa.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa esimerkissä lähemmin tarkastelemaan oheisten piirustusten avulla.

Kuviossa 1 on esitetty keksinnön mukaisen menetelmän yksinkertaistettu virtauskaavio.

Kuviossa 2 on esitetty keksinnössä käytettävän kaliumsulfiitin erään vaihtoehtoisen valmistusmenetelmän virtauskaavio.

Rikkidioksidipitoinen kaasu, eli puhdistettava ilma, joka voi olla esim. fossiilisten polttoaineiden polttoprosessista peräisin oleva savukaasu, johdetaan paineenalaisena puhaltimen 1 kautta kaasujen pesuriin 2 eli skrubberiin, jossa SO₂ absorboidaan kaliumsulfiitin vesiliuokseen. Menetelmässä käytettävä pesuri 2 voi olla mitä tahansa tavallista tyyppiä, eli esim. yläpäästään sumutus- tai ruiskutuspuuttimilla varustettu tyhjä tai täytekappaleilla täytetty torni. Pesuri voi myös olla tyyppiä, jossa torniin on sovitettu välilevyjä, joiden avulla aikaansaadaan kaasuvirran äkillisiä, aineensiirtoa tehostavia suunnanmuutoksia.

Pesurin 2 yläpäähän johdettava kaliumsulfiittiliuos sumutetaan tai ruiskutetaan pesurissa alhaalta ylöspäin virtaavaan kaasuun, jolloin suurin osa rikkidioksidista absorboituu nestepisaroihin. Rikkidioksidi muodostaa kaliumbisulfiittia reagoidessaan kaliumsulfiitti-vesi-systeemin kanssa. Rikkidioksidivapaa kaasu poistuu pesuritornin yläpäästä, ja se voidaan joko laskea suoraan ulkoilmaan, tai käyttää prosessi-ilmana. Pesurin toimintaparametrit, eli siinä vallitseva paine ja lämpötila, sekä liuoksen ja kaasun virtausmäärät, valitaan siten, että tornin alapäästä poistettava kaliumbisulfiitti-pitoinen K_2SO_3 -liuos on rikastunut bisulfiitin suhteen, mutta ei vielä ole saavuttanut kyllästysastetta.

Absorbenttina käytettävä liuoksen kaliumsulfiittipitoisuus on sopivimmin mahdollisimman korkea. Näin ollen on edullista käyttää kylläistä tai melkein kylläistä liuosta.

Pesurista 2 nestevirta johdetaan absorberiin 3, jossa siihen johdetaan lisää rikkidioksidia kunnes saavutetaan kaliumbisulfiitin kyllästysaste. Muodostunut $KHSO_3$ kiteytyy tällöin. Käytettävä absorberi 3 voi olla jotain tavallisesti käytettyä tyyppiä, kuten täytekappale- tai pohjakolonni. Kiteytymisen aiheuttaman puhdistusongelman poistamiseksi voidaan kuitenkin myös käyttää absorberia, jossa kaasun annetaan virrata kuplina nestekerroksen läpi. On myös mahdollista aikaansaada kiteytyminen vasta absorberin 3 jälkeen alentamalla lämpötilaa.

Kyllästysvaihe ja kiteyttäminen voidaan myös suorittaa kiteyttimessä, johon johdetaan ylimääräistä rikkidioksidia.

Absorberin poistovirta jaetaan kahteen osaa erottamalla kiteytynyt $KHSO_3$ nestevirrasta esim. suodattamalla. Toinen poistovirta (kiteytynyt kaliumbisulfiitti) johdetaan kalsinointiin 4 ja toinen (kaliumsulfiitin vesiliuos) stripperiin 5. Kalsinoinnissa 4 kaliumbisulfiittikiteet kuumennetaan n. $200^{\circ}C$:een, jolloin bisulfiittimolekyylit hajoavat muodostaen kiinteää kaliumsulfaattia sekä kaasumaista rikkidioksidia ja

vesihöyryä. Kalsinoinnista saatava kaliumsulfaatti otetaan talteen, ja rikkidioksidin ja vesihöyryn kaasuseos jaetaan kahteen osaan, joista toinen kierrätetään takaisin adsorberiin 3, ja toinen johdetaan kaliumsulfiitin valmistusprosessiin. Koska kalsinoinnissa tarvittava lämpötila on niinkin alhainen kuin 200°C voidaan kalsinointilaitteistona käyttää esim. eräitä tavallisia kiinteän aineen (jatkuvatoimisia) kuivauslaitteita, kuten ruuvikuivaimia. Voidaan tietenkin haluttaessa myös käyttää erilaisia pyöriviä kalsinointiunnia tai sentapaisia.

Stripperiin 5 johdettavasta kaliumsulfiitti-vesi-liuoksesta poistetaan mahdollisesti adsorboitunut mutta ei-reagoinut rikkidioksidi kuumentamalla liuos $80^{\circ}\dots 100^{\circ}\text{C}$:een. Stripperin 5 poistovirrat kierrätetään pesuriin 2 johtamalla rikkidioksidi suoraan takaisin pesuriin 2, ja yhdistämällä kaliumsulfiitti tuoresyöttöön. Kaliumsulfiitti saattaa lämpökäsittelystä huolimatta saattaa sisältää pieniä määriä kaliumbisulfiittia, joka siten kierrätyksen kautta joutuu tuoresyöttöön. Pienet määrät kaliumbisulfiittia eivät kuitenkaan vaikuta haitallisesti pesurissa tapahtuvaan absorbointiprosessiin.

Rikkidioksidi voidaan myös erottaa absorberista saatavasta kaliumsulfiitista alipaineessa, mutta lämpötilankorotus on käytännössä osoittautunut edullisemmaksi vaihtoehdoksi.

Prosessissa käytettävä kaliumsulfiitti voidaan tunnetusti valmistaa esim. johtamalla rikkidioksidikaasua kaliumhydroksidi- tai kaliumkarbonaattiliuokseen. Eräs vaihtoehtoinen valmistusmenetelmä on esitetty kuviossa 2 (Wilson, W.J., Sulphurdioxide and acetone-water in the preparation of fertilizers and potassium chemicals, DRIE Report No. 3124, May 1984).

Kalsinoinnista tuleva väkevä SO_2 -virta ajetaan regenerointiin, jossa se absorboidaan veteen. Saatua SO_2 :lla kyllästetty vesiliuos pumpataan regeneraattoriin, jossa siihen lisä-

tään asetonia. Näin saatu vahva hydroksisulfonihappoliuos pumpataan K^+ -muodossa olevaan ioninvaihtohartsin. Saatu kaliumhydroksidisulfonaatti pumpataan tislaukseen, jossa liuoksesta poistetaan asetoni ja SO_2 -ylimäärä ja saatu liuos voidaan palauttaa kiertoon.

Esimerkki:

Liuokseen, jonka K_2SO_3 -pitoisuus oli 780 g/l, johdettiin rikkidioksidi-pitoista kaasua pesurissa. Kaasun lähtö- rikkidioksidipitoisuus oli 4800 mg SO_2/m^3 , ja prosessin lämpötilaa pidettiin n. $20^\circ C$:ssa. Kun liuoksen SO_2 -pitoisuus oli noussut 105,5 grammaan litrassa (rikkidioksidi oli bisulfiittina) liuos poistettiin ja vietiin kiteytykseen, jossa siihen johdettiin rikkidioksidylimäärää kunnes $KHSO_3$ kiteytyi.

Liuoslitraa kohti kiteytyneen $KHSO_3$:n määrä oli 120 g. Emäliuos ajettiin suodatuksen jälkeen SO_2 -stripperiin, jossa siitä poistettiin ylimääräinen rikkidioksidi, minkä jälkeen saatu, suurelta osalta kaliumsulfiittia sisältävä liuos ajettiin takaisin pesuriin yhdistettynä kaliumsulfiitin valmistuksesta tulevaan liuokseen.

Kiteytyksestä saatu kaliumbisulfiitti kalsinoitiin $200^\circ C$:ssa ja syntynyt rikkidioksidi palutettiin $KHSO_3$ -liuokseen. Kalsinoinnista saatu kaliumsulfaatti (K_2SO_4) soveltui käytettäväksi lannoitteiden valmistuksessa.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä rikkipitoisissa kaasuissa kuten savukaasuissa olevan rikkidioksidin talteenottamiseksi ja hyväksikäyttämiseksi, jonka menetelmän mukaan rikkidioksidi ensin absorboidaan sulfiitti-ioneja sisältävään liuokseen, minkä jälkeen rikkidioksidilla rikastunutta liuosta käsitellään sopivalla tavalla halutun lopputuotteen saamiseksi, t u n n e t t u siitä yhdistelmästä, että

- a) rikkidioksidi absorboidaan sellaiseen kaliumsulfiitin vesiliuokseen, joka sisältää korkeintaan pienen määrän kaliumbisulfiittia,
- b) absorbointia jatketaan kunnes liuos on tullut kylläiseksi kaliumbisulfiitin suhteen,
- c) kiteytynyt kaliumbisulfiitti erotetaan liuoksesta,
- d) se saatetaan lämpökäsittelyyn kaliumsulfaatin valmistamiseksi, ja
- e) ainakin osa menetelmävaiheissa c) ja d) saaduista sivutuotteista kierrätetään mahdollisen jatkokäsittelyn jälkeen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että absorbenttina käytetään kylläistä tai melkein kylläistä kaliumsulfiittiliuosta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe a) suoritetaan kaasunpesurissa (2) ja vaihe b) absorberissa (3), jolloin pesurissa vallitseva paine ja lämpötila, sekä liuoksen ja rikkidioksidia sisältävän kaasun virtausmäärät, valitaan siten, että pesurista (2) saatava kaliumbisulfiitti-pitoinen K_2SO_3 -liuos ei ole saavuttanut kyllästysastetta kaliumbisulfiitin suhteen.

4. Patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaliumbisulfiitti lämmitetään noin $200^{\circ}C$:een vaiheessa d).

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen c) jälkeen saatavaa

liuosta lämmitetään $80^{\circ}\dots 100^{\circ}\text{C}$:een, minkä jälkeen se voidaan käyttää menetelmävaiheessa a).

Patentkrav:

1. Förfarande för återvinning och tillgodogörande av den svaveldioxid som finns i svavelhaltiga gaser såsom rökgaser, enligt vilket förfarande svaveldioxiden först absorberas i en lösning innehållande sulfitjoner, varefter den med svaveldioxid anrikade lösningen behandlas på lämpligt sätt för erhållande av den önskade slutprodukten, k ä n n e -

t e c k n a t av kombinationen att

- a) svaveldioxiden absorberas i en vattenlösning av kaliumsulfit, vilken innehåller högst en liten mängd kaliumbisulfit,
- b) absorberingen fortsätts tills lösningen blivit mättad med kaliumbisulfit,
- c) den kristalliserade kaliumbisulfiten avskiljes ur lösningen,
- d) den bringas i värmebehandling för framställning av kaliumsulfat, och
- e) åtminstone en del av de biprodukter som erhållits i processfaserna c) och d) cirkuleras efter eventuell fortsatt behandling.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att såsom absorbent används en mättad eller nästan mättad kaliumsulfitlösning.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t av att fas a) utförs i en gasskrubber (2) och fas b) i en absorber (3), varvid det tryck och den temperatur som råder i skrubbern samt strömningsmängderna för lösningen och den svaveldioxidhaltiga gasen väljs så att den kaliumbisulfithaltiga K_2SO_3 -lösningen inte uppnått kaliumbisulfitens mättnadsgrad.

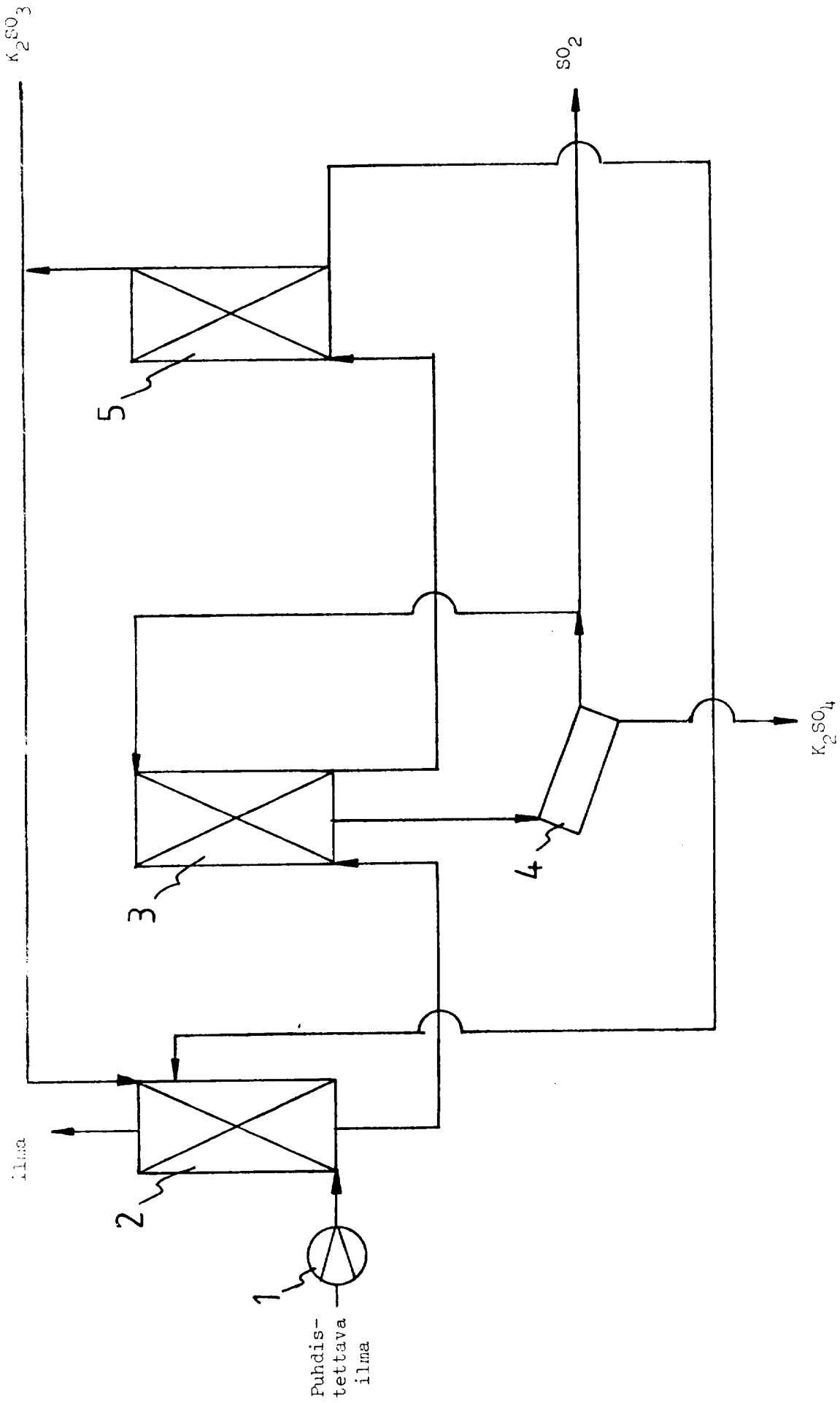
4. Förfarande enligt patentkrav 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t av att kaliumbisulfiten uppvärms till ca 200°C i fas d).

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, kännetecknadt av att lösningen som erhålles efter fas c) uppvärms till mellan 80 och 100°C, varefter den kan användas i processfas a).

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

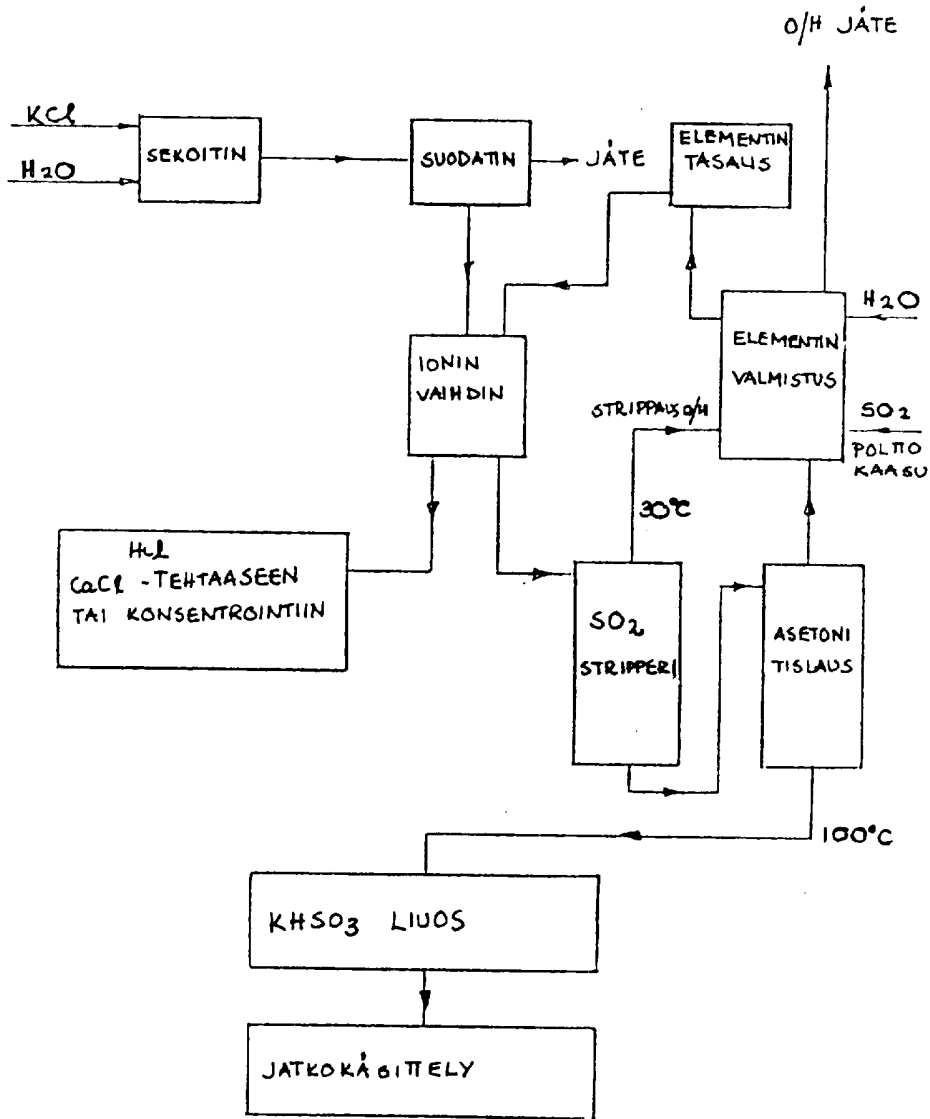
—

73603



KUV. 1

73603



KUV. 2