



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



FI000117617B

(10) FI 117617 B

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

29.12.2006

(51) Kv.lk. - Int.kl.

B01D 53/64 (2006.01)

C01B 17/56 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20002698

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

08.12.2000

(24) Alkuperäpäivä - Löpdag

08.12.2000

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

09.06.2002

(73) Haltija - Innehavare

1 • **Outokumpu Oyj**, Riihitonttie 7, 02200 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • **Peltola, Heljä**, Kartanonranta 17, 28430 Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 • **Taskinen, Pekka**, Pensastaskuntie 28, 28220 Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 • **Takala, Heikki**, Sahalaistenkatu 21, 28130 Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

4 • **Nyberg, Jens**, Borgintie 41, 67400 Kokkola, SUOMI - FINLAND, (FI)

5 • **Natunen, Harri**, Välskärinkatu 8, 67100 Kokkola, SUOMI - FINLAND, (FI)

6 • **Panula, Jorma**, Suopursuntie 24, 67400 Kokkola, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Outokumpu Oyj, Teollisoikeudet

PL 27

02201 Espoo

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä elohopean poistamiseksi kaasusta

Förfarande för att avlägsna kvicksilver ur gas

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI 60850 C

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään elohopean poistamiseksi rikkiidioksi- ja happipitoisesta kaasusta ja kaasun sisältämästä rikkihapposumusta. Menetelmän mukaisesti kaasu pestään vesiliuoksella, joka sisältää seleeni-iona, jolloin hapen läsnäollessa syntyy metallista seleeniä, joka saostaa kaasussa ja sumussa olevan elohopean joko selenidinä tai klooripitoisessa ympäristössä elohopean ja seleenin kaksoiskloridina. Kaasujen pesu tapahtuu matalassa lämpötilassa, alle 50 °.

Uppfinningen avser förfarande för att avlägsna kvicksilver från gas innehållande svaveldioxid och syre och från svavelsyradimma ingående i gasen. Enligt förfarandet tvättas gasen med en vattenlösning innehållande selenjon, varvid i närvaro av syre metalliskt selen bildas som utfaller kvicksilvret i gasen och dimman antingen som selenid eller i klorhaltig miljö som dubbelklorid av kvicksilver och selen. Tvättandet av gaserna utförs vid en låg temperatur, under 50°C.

MENETELMÄ ELOHOPEAN POISTAMISEKSI KAASUSTA

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään elohopean poistamiseksi rikkidioksidi- ja happipitoisesta kaasusta ja kaasun sisältämästä rikkihappo-
5 sumusta. Menetelmän mukaisesti kaasu pestään vesiliuoksella, joka sisältää seleeni-iona, jolloin hapen läsnäollessa syntyy metallista seleeniä, joka saostaa kaasussa ja sumussa olevan elohopean joko selenidinä tai klooripitoisessa ympäristössä elohopean ja seleenin kaksoiskloridina. Kaasujen pesu tapahtuu matalassa lämpötilassa, alle 50 °C.

10

Rikkidioksidipitoisista kaasuista kuten sinkki- ja kuparirikasteen pasutus- ja sulattokaasuista valmistetaan yleensä rikkihappoa. Pasutuksessa syntyvien kaasujen Hg-pitoisuus on suuruusluokkaa 5 - 500 mg/Nm³. Elohopean mahdollisimman tarkka poisto kaasuista on edellytys korkealaatuisen
15 rikkihapon valmistamiseksi. Tällöin elohopeapitoisuus rikkihapossa saa maksimissaan olla luokkaa 0.1 mg/kg H₂SO₄.

Elohopean poistoa kaasusta on on suoritettu monella tavalla, jotka voitaisiin jakaa toimintaperiaatteensa mukaisesti kahteen ryhmään. Tällöin toiseen
20 kuuluvat adsorptioon ja suodatukseen perustuvat menetelmät, ja toiseen saostumiseen ja suodatukseen perustuvat menetelmät.

Adsorptio-suodatusmenetelmät soveltuvat vain olosuhteisiin, joissa kaasun elohopeapitoisuus on alhainen eli tyypillisesti luokkaa alle 10 mg/Nm³.
25 Menetelmissä kaasu johdetaan suodattimen läpi, jonka kontaktipinnoille elohopea adsorboituu. Adsorboivina aineina on käytetty ainakin rikillä impregnoitua Y-typin zeoliittia, aktivoitua hiiltä ja seleenisuodatinta. Seleenisuodattimen käyttöä on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 3,786,619, jossa menetelmä perustuu kaasumaisen elohopean ja kiinteän seleenin
30 väliseen reaktioon. Menetelmässä käytetään inerttiä ja huokoista suodatinmateriaalia, johon imeytetään seleenidioksidia, SeO₂, sisältävää

liuosta ja kuivataan. Seleenidioksidi pelkistyy pestävässä kaasussa olevan rikkidioksidin vaikutuksesta alkuaineseleeniksi, joka edelleen reagoi elohopean kanssa muodostaen selenidiä HgSe.

- 5 Saostus-suodatusmenetelmiä käytetään prosesseissa, joissa kaasun sisältämä elohopeakuorma on suuri, $\leq 800 \text{ mg/Nm}^3$. Näissä menetelmissä elohopea saostetaan liukenemattomana yhdisteenä ja poistetaan pesureilta lietteenä, joka suodatetaan. Saostusmenetelmää on kuvattu mm. US-patentissa 3.677,696, jossa elohopea sulfatoidaan väkevään pesuhappoon
10 lämpötiloissa 160 - 220 °C ja saostetaan kiertävästä rikkihappoliuoksesta. US-patentista 4,640,751 tunnetaan menetelmä, jossa kaasuja pestään kloridiliuoksella HgCl₂ ja elohopea saostetaan kalomelinä Hg₂Cl₂.

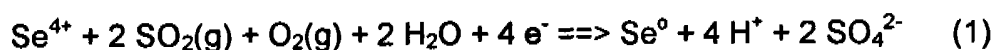
- CA-patentista 934 131 tunnetaan menetelmä, jossa elohopeaa sisältäviä
15 kaasuja puhdistetaan 1 - 67 p-%:n rikkihapon avulla lämpötiloissa 50 - 110 °C. Pesunesteenä käytetään siis rikkihappoliuosta, joka on kyllästetty aktiivisella rikillä tai seleenillä, jotka esiintyvät kiinteässä muodossa suspensiona. Sana aktiivinen tässä yhteydessä tarkoittaa, että yhdisteet voivat esiintyä erittäin hienojakoisessa muodossa, edullisesti juuri
20 muodostuneessa tilassa. Rikki tai seleeni on edullista lisätä pasutuskaasuun ennen pesua tai myös suoraan pesuhappoon. Seleeni voidaan lisätä esimerkiksi seleenidioksidin muodossa. Kun tämä yhdiste joutuu kosketuksiin pasutuskaasussa olevan rikkidioksidin kanssa, pelkistää rikkidioksidi seleenidioksidin alkuaineseleeniksi laimeassa hapossa erittäin
25 aktiiviseen, "in situ"-muotoon. Rikillä ja seleenillä on todettu olevan yllättävä yhdistelmävaikutus. Menetelmän avulla on rikkihapon elohopeapitoisuus voitu laskea arvoon 0,2 mg Hg/kg H₂SO₄.

- CA-patentista 983 671 tunnetaan menetelmä, jossa rikkidioksidikaasuista
30 valmistetusta rikkihappoliuoksesta poistetaan elohopeaa lisäämällä happoon

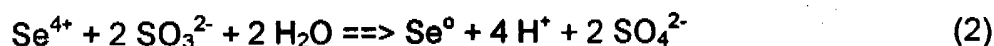
tiosulfaattia ja erottamalla syntynyt elohopeasulfidi esimerkiksi vaahdottamalla tai suodattamalla.

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään, jonka avulla elohopea poistetaan rikkidioksidi- ja happipitoisesta kaasusta ja kaasun sisältämästä rikkihapposumusta seleenin avulla. Keksinnössä hyödynnetään sitä sinänsä tunnettua seikkaa, että seleeni-ioni pelkistyy rikkidioksidin ansiosta helposti metalliseksi. Keksinnön mukaisesti happea sisältävän rikkidioksidikaasun kuten pasutuskaasun pesuvetenä käytetään vettä, johon on lisätty seleeni-
 5 ionia sisältävää liuosta. Kaasun sisältämän rikkidioksidin ja hapen, ja pesuveden sisältämän seleeniyhdisteen reaktioissa syntyy metallista seleeniä ja rikkihappoa. Sen lisäksi kaasussa on mukana rikkihapposumua. Käytännössä on todettu, että pasutolta happotehtaalle tuleva kaasu sisältää
 10 pääosan elohopeasta haposumuun liuenneena ja vain hyvin pieni osa siitä (alle 10%) on kaasumaisena elohopeana tai elohopeayhdisteinä. Rikkihappo liuottaa kaasujen elohopean pesuveteen ja liukeneva elohopea reagoi pesuvედessä olevien seleenipartikkelien kanssa edelleen niukkaliukoiseksi Se,Hg-yhdisteiksi. Reaktio tapahtuu matalissa, alle 50 °C:n lämpötiloissa. Pesuveden seleenipitoisuus säädetään alueelle 100 - 1000 mg Se /l.
 20 Keksinnön olennaiset piirteet käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista.

Pesuveden sisältämän seleeniyhdisteen pelkistymistä pasutuskaasun avulla voidaan kuvata seuraavan reaktion avulla:

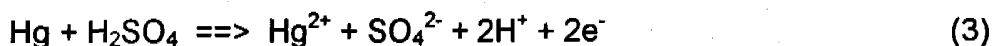


25 Pisara(sumu)muodossa oleva rikkihappo reagoi pesuveden seleeniyhdisteen kanssa seuraavan reaktion mukaisesti:



Elohopean pesu kaasusta tapahtuu näin muodostuvan rikkihapon avustuksella siten, että pesuveteen liukeneva elohopea reagoi edelleen
 30 seleenipartikkelien pinnoilla niukkaliukoiseksi Se,Hg-yhdisteiksi. Pesuvaihe

voidaan esittää kokonaisreaktiolla esimerkiksi elementaarisen elohopean osalta :



- 5 Elementaarisen, pesussa muodostuneen seleenin pinoilla tapahtuvat reaktiot riippuvat siitä, suoritetaanko elohopean poisto kloorivapaassa tai klooripitoisessa ympäristössä. Kun kysymyksessä on kloorivapaa ympäristö, elohopea reagoi seleenipartikkelien pinnalla niukkaliukoiseksi elohopeaselenidiksi. Klooripitoisessa ympäristössä tuotteena on Hg,Se-
- 10 kaksoiskloridi. Reaktiot voidaan kirjoittaa seuraavaan muotoon:



- Kokeellisesti on havaittu, että elohopean poisto onnistuu parhaiten, kun pe-
- 15 suliuoksessa ylläpidetään korkeaa seleenipitoisuutta, kuten 100 - 1000 mg Se/l. Seleenin määrä säädetään siten, että seleenin pitoisuus on kaikissa olosuhteissa kylläinen nesteestä muodostuvan metallisen seleenin suhteen. Seleenipitoisuuden säätö suoritetaan jatkuvatoimisella syötöllä. Pesuvaiheessa pesuliuokseen ei lisätä rikkihappoa vaan pesuun tarvittava
- 20 pesuneste on puhdasta vettä ja kaikki reaktioissa tarvittava happo on joko kaasun mukana kulkevaa happosumua tai syntyy kaasun rikkidioksidin ja seleeni-ionin reaktioiden seurauksena. Korkea seleenitaso ja reaktion (2) tuottama happo ovat riittäviä tuottamaan sopiva ympäristö elohopean tehokkaalle poistolle. Siten menetelmä toimii lähes puhtaassa vedessä,
- 25 koska seleenin pelkistysreaktion tuottama happo luo edellytykset sille, että alkuainemuotoinen seleeni pysyy elohopean poiston kannalta (meta)stabiilina riittävän pitkiä aikoja. Käytännössä on todettu, että keksinnön mukaisella menetelmällä pystytään kaupallisessa mittakaavassa tuottamaan rikkihappoa, jossa elohopeapitoisuus jää alle 0.1 mg/kg H₂SO₄.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä elohopean poistamiseksi rikkidioksidi- ja happipitoisesta kaasusta ja kaasun sisältämästä rikkihapposumusta, **tunnettu** siitä, että
5 kaasua pestään käyttämällä pesunesteenä vettä ja pesunesteeseen syötetään nestemäistä seleeniyhdistettä niin, että pesunesteen seleenipitoisuus on alueella 100 - 1000 mg Se/l lämpötilassa alle 50 °C.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että seleenin
10 määrä säädetään siten, että seleenin pitoisuus on kaikissa olosuhteissa kylläinen nesteestä muodostuvan metallisen seleenin suhteen.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että seleenipitoisuuden säätö tapahtuu jatkuvatoimisen syötön avulla.
15
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kloorivapaassa ympäristössä elohopea otetaan talteen elehopeaselenidinä HgSe.
- 20 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että klooripitoisessa ympäristössä elohopea otetaan talteen kaksoiskloridina HgSe·HgCl₂.

PATENTKRAV

1. Metod för avlägsnande av kvicksilver ur svaveldioxid- och syrehaltig gas och ur svavelsyradimma som ingår i gasen, **kännetecknad** därav, att
5 gasen tvättas genom att använda vatten som tvättvätska och till tvättvätskan tillförs en flytande selenförening på så vis, att tvättvätskans selenhalt ligger inom området 100 - 1000 mg Se/l vid en temperatur under 50 °C.
- 10 2. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att mängden av selen justeras på så vis, att selenhalten under samtliga förhållanden är mättad i förhållande till det metalliska selenet som bildas ur vätskan.
3. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att justeringen av
15 selenhalten sker med hjälp av kontinuerlig tillförsel.
4. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att kvicksilvret tas till vara i en klorfri omgivning i form av kvicksilverselenid HgSe .
- 20 5. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att kvicksilvret tas till vara i en klorhaltig omgivning i form av dubbelklorid $\text{HgSe} \cdot \text{HgCl}_2$.

