



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.03.76 (P.188362)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1980

Int. Cl.²
C10K 1/08

Twórcy wynalazku: Tadeusz Łoziński, Ignacy Warkowski, Zygmunt Steinmetz, Grażyna Steinmetz, Jerzy Rappe

Uprawniony z patentu: Huta im. Lenina, Kraków (Polska)

Sposób usuwania siarkowodoru z mieszanin gazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania siarkowodoru z mieszanin gazowych z równoczesnym otrzymywaniem siarki elementarnej.

Znany jest sposób usuwania siarkowodoru z gazu metodą Thylox w której mieszaninę gazową w fazie absorpcji przemywa się roztworem zasadowym zawierającym substancje czynne w postaci siarkowo-tlenowych związków arsenu pięciowartościowego, a roztwór poabsorpcyjny poddaje się regeneracji polegającej na wydzieleniu i wyflotowaniu siarki elementarnej przy pomocy nadmuchu nadmiaru sprężonego powietrza.

Znany jest także sposób usuwania siarkowodoru z mieszanin gazowych metodą Vetrocoke w którym czynnikiem absorpcyjnym jest zasadowy roztwór zawierający niesiarkowe związki arsenu i zasadniczo wolny bezwodnik kwasu arsenawego.

Znany jest również z polskiego opisu patentowego nr 49 619 sposób katalitycznego usuwania siarkowodoru z mieszanin gazowych, w którym gazy przemywa się roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie w wodzie 0,3 g/l związku organicznego z grupy fenoli, zawierającego 2 lub 3 grupy hydroksylowe na przykład hydrochinonu, chinhydronu lub pyrogalolu stanowiących przenośniki tlenu, 0,015 g/l soli manganawej słabych kwasów organicznych jak mrówkowego, octowego lub cytrynowego, albo 0,013 g/l soli manganawej mocnych kwasów nieorganicznych jak kwasu siarkowego z dodatkiem 0,02 g/l kwasu cytrynowego

2

oraz 0,015 g/l octanu sodowego, potasowego lub amonowego i następnie zmieszanie tego roztworu z amoniakiem lub węglanem sodowym w takiej ilości, ażeby pH roztworu wynosiło 7,2—9,5.

5 Sposób według wynalazku polega na przemywaniu mieszaniny gazów zanieczyszczonych siarkowodorem zasadowym roztworem absorpcyjnym otrzymanym przez ciągłe uaktywnianie zasadowego roztworu zawierającego tlenowo-siarkowe związki arsenu pięciowartościowego niesiarkowymi tlenowymi związkami arsenu trójwartościowego wraz ze związkiem organicznym z grupy fenoli zawierającym 2 lub 3 grupy hydroksylowe na przykład hydrochinonem, w postaci roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie arseniku i tego związku organicznego w wodnym roztworze węglanu sodowego w takiej ilości, aby w zasadowym roztworze absorpcyjnym w fazie absorpcji siarkowodoru stężenie arseniku wynosiło powyżej 7,0 10 g/l, korzystnie 9—11 g/l a hydrochinonu nie więcej niż 0,005 g/l, przy czym po procesie absorpcji, roztwór poabsorpcyjny poddaje się co najmniej dwustopniowej regeneracji, z tym że utlenienie prowadzi się przy pomocy tlenu lub tlenu powietrza, a flotację przy pomocy powietrza lub gazów obojętnych.

25 Ograniczenie stężenia związku organicznego z grupy fenoli przykładowo hydrochinonu w roztworze absorpcyjnym do 0,005 g/l nie wywołuje 30 ujemnych skutków w procesie koagulacji siarki

eliminując konieczność stosowania metod lub związków chemicznych przyspieszających koagulację siarki przy zachowaniu intensyfikującego wpływu na przebieg procesu odsiarczania gazu.

Wprowadzenie co najmniej dwustopniowego procesu regeneracji roztworu poabsorpcyjnego zmniejsza szybkość tworzenia się tiosiarczanu sodowego oraz ilość zużywanego powietrza.

Sposób według wynalazku podano w przykładzie wykonania.

Przykład. Odsiarczaniu poddano gaz koksowniczy zawierający od 7 do 9 g H_2S/Nm^3 , w znanej instalacji systemu Thylox. Do przemywania gazu koksowniczego użyto znany z metody Thylox zasadowy roztwór absorpcyjny zawierający tlenowo-siarkowe związki arsenu pięciowartościowego, który otrzymano przez rozpuszczenie w wodnym roztworze węglanu sodowego arszeniku w ilości 10 g/l, a następnie poddano nasiarczeniu i aktywacji przez utlenienie. W sposobie według wynalazku do otrzymanego w znany sposób roztworu absorpcyjnego dodaje się hydrochinonu w ilości 0,003 g/l, po czym koryguje się przy pomocy dodatku węglanu sodowego pH roztworu do wartości 7,7–8,0. Tak przygotowany roztwór stosuje się do wymywania siarkowodoru w aparacie absorpcyjnym, z tym że w fazie absorpcji prowadzi się ciągle jego uaktywnienie roztworem uaktywniającym.

Roztwór uaktywniający otrzymuje się następująco: Sporządza się wodny roztwór węglanu sodowego o stężeniu 250 g/l, w którym rozpuszcza się arszenik w ilości 40 g/l i wodny roztwór hydrochinonu o zawartości 1 g/l. Następnie oba roztwory dozuje się równolegle — w sposób ciągły do roztworu absorpcyjnego stosując takie ilości, aby stężenie związków arsenu w roztworze absorpcyjnym wynosiło 10 g/l a hydrochinonu 0,003 g/l. Proces absorpcji siarkowodoru prowadzi się w płuczce absorpcyjnej w temperaturze około 45°C. Gaz koksowniczy po oczyszczeniu zawiera tylko 0,1 g H_2S/Nm^3 .

Z płuczki absorpcyjnej roztwór poabsorpcyjny zostaje skierowany do kolumn regeneracyjnych w których następuje regeneracja roztworu.

W celu utlenienia roztworu i wydzielenia siarki elementarnej do dolnej części kolumny regeneracyjnej wdmuchuje się sprężone powietrze w ilości 150 Nm^3/h . Wytrąconą siarkę elementarną wy-

dziela się z roztworu poabsorpcyjnego przez flotację spowodowaną dmuchaniem do górnej części kolumny regeneracyjnej nadmiaru sprężonego powietrza w ilości 850 Nm^3/h . Obydwa te procesy, to znaczy, proces utlenienia i proces flotacji wydzielonej siarki prowadzi się równocześnie. W opisanym przykładzie zużycie związków arsenu na 1 tonę wydzielonej siarki elementarnej wynosiło w przeliczeniu na arszenik 15 kg, a hydrochinonu 10 g.

Wytrąconą przez flotację siarkę elementarną oczyszcza się znanymi sposobami.

Sposobem według wynalazku można również usuwać siarkowodor stosując do utlenienia roztworu poabsorpcyjnego tlen a do flotacji wydzielonej siarki gazy obojętne.

Stosując sposób według wynalazku uzyskuje się około 10-krotnie mniejszą pozostałość siarkowodoru w gazie oczyszczonym w porównaniu z metodą Thylox.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania siarkowodoru z mieszanin gazowych z równoczesnym otrzymywaniem siarki elementarnej za pomocą przemywania gazów roztworem zawierającym związki arsenu i przenośnik tlenu, **znamienny tym**, że gazy przemywa się zasadowym roztworem absorpcyjnym otrzymanym przez ciągle uaktywnianie zasadowego roztworu zawierającego tlenowo-siarkowe związki arsenu pięciowartościowego niesiarkowymi tlenowymi związkami arsenu trójwartościowego wraz ze związkiem organicznym z grupy fenoli zawierającym 2 lub 3 grupy hydroksylowe na przykład hydrochinonem w postaci roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie arszeniku i tego związku organicznego w wodnym roztworze węglanu sodowego w takiej ilości, aby w zasadowym roztworze absorpcyjnym w fazie absorpcji siarkowodoru stężenie arszeniku wynosiło powyżej 7,0 g/l, korzystnie 9–11 g/l a hydrochinonu nie więcej niż 0,005 g/l, przy czym po procesie absorpcji roztwór poabsorpcyjny poddaje się co najmniej dwustopniowej regeneracji z tym, że utlenienie prowadzi się przy pomocy tlenu lub tlenu powietrza, a flotację przy pomocy powietrza lub gazów obojętnych.