



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 26 d, 8/01

Zgłoszono: 28.VI.1967 (P 121 410)

Pierwszeństwo:

MKP C 10 k, 1/26

Opublikowano: 20.I.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Hanna Regulska, Adam Boznański, Antoni Bałczewski,
Stanisława Kowal

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Gazownictwa, Warszawa (Polska)

Masa do oczyszczania gazu od siarkowodoru, związków cyjanowych i organicznych związków siarki

1

Przedmiotem wynalazku jest masa katalitycznego oczyszczania gazu od siarkowodoru, związków cyjanowych i organicznych związków siarki w urządzeniach przemysłowych.

Dotychczas stosowane masy do oczyszczania gazu od siarkowodoru i związków cyjanowych dzielą się na masy pochodzenia naturalnego t.zw. rudy darniowe oraz masy sztuczne.

Jako masy sztuczne stosowane są odpady przemysłowe z przerobu boksytu zawierające około 50% tlenków żelaza i od 10—40% wilgoci tak zwane masy Laut'a czy Lux'a, lub osady z odżelaziania wody (masa Rawit), względnie masy preparowane z rozdrobnionych tlenków żelaza osadzonych na obojętnym nośniku t.zw. masy mieszane.

Masy mieszane z nośnikami lub odpowiednio preparowane gąbki, sporządza się przez osadzanie rozdrobnionych i utlenionych strużyn żelaza na materiałach o rozwiniętej powierzchni i luźnej strukturze takich jak: trociny, wióry, torf, względnie żużel mielony.

Masy mieszane wykazują mniejszą zdolność zbrylania się oraz lepszą przepuszczalność dla gazów. Dlatego też ciężkie i zbite masy czyszczące niekiedy są ulepszone przez dodatek od 5—10% wagowych środka spulchniającego większe ilości obojętnego w reakcji nośnika są niepotrzebnym balastem.

Proporcja dodatku środka spulchniającego powinna być ograniczona tak, aby zawartość żelaza w suchej masie wynosiła ponad 30% wagowych tj. ok. 45% w przeliczeniu na Fe_2O_3 , przy czym z tego ponad 70%

2

żelaza winno występować w formie czynnej jako tak zwane żelazo aktywne, tak aby zdolność pochłaniania siarkowodoru nie była niższa niż 25 g H_2S na 100 g suchej masy.

W testach laboratoryjnych i według literatury fachowej wymienione masy czyszczące po 4-krotnym wysyceniu siarkowodorem i regeneracjach są zdolne zatrzymać od 40 do 50 g siarki na 100 g suchej masy.

Natomiast w warunkach przemysłowych wartość ta spada najczęściej do 40 g siarki na 100 g suchej masy. Zarówno w Polsce jak i w innych krajach zaznacza się ostatnio stały niedobór mas czyszczących spełniających wyżej wymienione parametry.

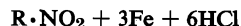
Celem wynalazku było opracowanie nowej masy czyszczącej, która zlikwiduje dotychczasowy deficyt mas, przy tym łatwo dostępnej w skali krajowej, a która będzie miała zdolność usuwania siarkowodoru co najmniej taką jak dotychczas stosowane masy.

Jak stwierdzono, ujemną stroną dotychczas stosowanych mas czyszczących zarówno naturalnych jak i sztucznych jest, że tylko część zawartego w nich żelaza od 70—90% występuje w formie chemicznie czynnej.

W masie według wynalazku znajduje się 100% czynnych chemicznie koloidalnych wodorotlenków żelaza, co pozwala na zastosowanie znacznie większych ilości obojętnego nośnika, zapewniających dobrą przepuszczalność masy dla gazów.

W masie według wynalazku koloidalne wodorotlenki żelaza z katalizatorem organicznym są produktem ubocznym z redukcji organicznych związków nitrowych

na aminy, a w szczególności nitrobenzenu na anilinę, według następującej reakcji:



przy czym $R = C_6H_5$ w przypadku redukcji nitrobenzenu.

Jak wynika z cytowanej końcowej reakcji powstały w procesie $FeCl_2$ jest stale odtwarzany, następnie ulega hydrolizie tworząc ostatecznie wodorotlenek żelaza, będący podstawowym składnikiem odpadów przemysłowych. Powstałe na tej drodze koloidalne wodorotlenki żelaza zawierają w ilości około 0,5% wagowych pewne trudne do usunięcia zanieczyszczenia organiczne.

Na zanieczyszczenia te składają się przede wszystkim: nitrobenzen, azoksybenzen, azobenzen, hydrazobenzen, anilina oraz ich pochodne. Substancje te katalizują przebieg reakcji wiązania siarkowodoru i regeneracji masy czyszczącej. Badania wykazały, że wymienione odpady koloidalnych wodorotlenków żelaza z katalizatorem, zastosowane do usuwania siarkowodoru, organicznych związków siarki, połączeń cyjanowych z gazu węglowego, ziemnego, z gazów mieszanych oraz powietrza i spalin zanieczyszczonych powyższymi związkami usuwają wymienione zanieczyszczenia całkowicie, co było dotychczas nie do osiągnięcia przy stosowaniu znanych mas, a to dzięki obecności katalizatora organicznego oraz 100% czynnego chemicznie żelaza w postaci wodorotlenku.

Reaktywność tych odpadów w obecności organicznego katalizatora jest tak duża, że przy jednorazowym wysyceniu odpadów siarkowodorem uzyskuje się stopień pochłonięcia około 40 g H_2S na 100 g suchej masy, gdy dotychczas przy stosowaniu znanych mas czyszczących otrzymywano najwyżej do 30 g H_2S .

Ze względu na duże stężenia żelaza w odpadach tj. od 86—90% wagowych w przeliczeniu na Fe_2O_3 i bardzo silną aktywność chemiczną nie jest celowe ich wykorzystanie w stanie samoistnym, ze względu na niebezpieczeństwo podwyższenia temperatury i możliwości samozapłonu przy ciągłej regeneracji odpadów. Z tych względów zachodzi konieczność mieszania odpadów zawierających tak czynne składniki z obojętnymi chemicznie nośnikami.

Jako obojętne chemicznie nośniki stosowano znane środki spulchniające jak trociny, torf, węgiel brunatny, żużel, żele krzemionkowe, bentonity i inne substancje hydroskopijne oraz rudy darniowe o małej zawartości żelaza, dotychczas nie przydatne do oczyszczania gazu.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono za najkorzystniejsze mieszanki o proporcji na 1 część wagową odpadów tak zwanych szlamów poanilinowych 1 część wagową torfu lub innych substancji spulchniających, względnie 4-części wagowe rudy darniowej niskiej jakości dotychczas nie przydatnej do wyżej podanego celu, przy czym zawartość sumaryczna tych chemicznie obojętnych nośników w masie ze względu na reakcję egzotermiczną nie powinna utrzymywać się poniżej 40% wagowych w stosunku do ciężaru sporządzonej mieszanki.

W oczyszczalnikach o systemie ciągłym jest korzystne preparowanie powyższej mieszanki znanymi sposobami w formie granulek o średnicy około 2—3 cm.

Przykład I. Sporządza się mieszaninę o składzie 4 część wagowa odpadu tj. koloidalnego wodorotlenku żelaza z zawartością katalizatora organicznego około 0,5% wagowych oraz 1 część wagową torfu jako obojętnej nośnika. Mieszaninę nawilża się wodą przemysłową do optymalnej wilgotności charakterystycznej dla pojemności wilgoci zastosowanego nośnika. Po 4-ch kolejnych wysyceniach siarkowodorem i regeneracjach uzyskuje się około 58 g siarki na 100 g suchej mieszanki tj. 116% w stosunku do samych odpadów.

Przykład II. Sporządza się mieszaninę o składzie 4 części wagowe rudy darniowej niskiej jakości znakowanej w załączonej tablicy 1 literą A lub B oraz 1 część wagową odpadu. Mieszaninę nawilża się wodą do wilgotności 40—42% wagowych. Chłonność rudy po uzdatnieniu odpadami anilinowymi wzrasta z początkowych 33—36 gramów siarki do 52 g siarki na 100 g suchej masy.

Uzyskane wyniki uwidacznia tablica 1.

Tablica 1

Rodzaj oznaczenia	Rudy niskiej jakości		Odpady z produkcji aniliny zawierające katalizator organiczny	Masa wg wynalazku — odpady z rudą w stosunku 1:4	
	Ruda A	Ruda B		Ruda A	Ruda B
1) granulacja masy (cm)	2	2	koloidalne	0—2	0—2
2) wilgotność początkowa w % wagowych	41	44	19	39	42
3) zawartość żelaza w gramach na 100 g suchej masy	25,6	26,8	61,0	32,7	33,6
4) zawartość Fe_2O_3 z przeliczenia	35,8	37,5	85,5	45,8	47,0
5) zawartość siarki po 4-ch wysyceniach w gramach na 100 g suchej masy	36,2	33,3	36 (po 1 wysyceniu)	52,0	50,7
6) zawartość katalizatora organicznego (% wag.)	0	0	0,5—0,8	0,1—0,2	0,1—0,2

Zastrzeżenie patentowe

Masa do oczyszczania gazu od siarkowodoru, związków cyjanowych i organicznych związków siarki, składająca się z wodorotlenku żelaza i środka spulchniającego, **znamienna tym, że zawiera (A) mieszaninę odpadów przemysłowych powstałych przy redukcji organicznych związków nitrowych na aminy, w szczególności nitrobenzenu na anilinę, składającą się z koloidalnego wodorot-**

tlenku żelaza zawierającego katalizator organiczny, który stanowią związki przejściowe podczas redukcji takie jak: nitrobenzen, azobenzen, hydrazobenzen, anilina i ich pochodne w ilości korzystnie 0,5% wagowych oraz (B)

środki spulchniające takie jak: trociny, torf, żele krzemionkowe, bentonit lub/i rudy darniowe niskiej jakości, przy czym stosunek wagowy środka spulchniającego do odpadów jest korzystnie od 1:1 — 1:4.

Dokonano jednej poprawki

