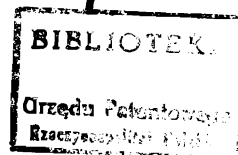


1
Warszawa, 22 października 1947 r.

URZĄD PATENTOWY



CO16 17/60



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33258

Edward Majewski
(Szopienice, Polska)
i Leopold Ziółko
(Szopienice, Polska)

Kl. ~~12 i, 21~~

12 i, 17/60

**Sposób otrzymywania czystego dwutlenku siarki z gazów ulatniających się przy pra-
żeniu rud, zawierających siarkę**

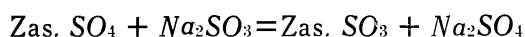
Zgłoszono 1 grudnia 1945 r.

Udzielono 9 stycznia 1947 r.

Jest rzeczą znaną, iż przy różnych procesach technologicznych uzyskuje się znaczne ilości gazów o zawartości dwutlenku siarki. Przerób ich na kwas siarkowy nie zawsze jest możliwy czy to ze względów technicznych, czy też ekonomicznych. Przeszkodą techniczną jest w pierwszym rzędzie zmienność koncentracji SO_2 w gazach oraz zbyt niski procent SO_2 dla kontaktowego i dla komorowego systemu produkcji H_2SO_4 . Z punktu widzenia ekonomicznego kwas siarkowy, jako produkt tani, nie znosi dalekiego transportu, w razie więc oddalenia źródła występowania SO_2 w gazach od centrów konsumpcji przemy-

słowej kwasu siarkowego i konieczności unieszkodliwienia SO_2 ze względu na straty w roślinności trzeba było znaleźć nowe rozwiązanie. Tym rozwiązaniem jest wprowadzenie tak zwanego procesu sulfidyny, produkującego 100% SO_2 w butlach i cysternach, jako produkt końcowy lub jako produkt pośredni do otrzymania siarki elementarnej znaną metodą redukcji koksem i na katalizatorze żelazowym. Proces sulfidyny polega na zaabsorbowaniu SO_2 z gazów prażalniczych za pomocą zasady organicznej i wody; zasada organiczna tworzy rozpuszczalny w wodzie siarczyn, tak iż w efekcie po pełnym naładowaniu wytwa-

rza się homogeniczny roztwór siarczynu zasady w wodzie. Roztwór ten podgrzany w warnikach oddaje SO_2 w postaci stężonej (prawie 100%), a zasada i woda rozdzielają się na układ dwufazowy, zwracający po ostudzeniu do absorpcji. Uboczną reakcją, zachodzącą przy tym procesie, jest utlenianie się części siarczynu zasady do siarczanu, co powoduje wytrącanie się i stratę zasady. Dla uniknięcia powyższego do fazy wodnej dodaje się roztworu węglanu sodu, który przechodząc w aparaturze w obojętny i kwaśny siarczyn sodowy, na podstawie reakcji podwójnej wymiany:



$\text{Zas. } SO_4 + 2NaHSO_3 = \text{Zas. } SO_3 + SO_2 + H_2O + Na_2SO_4$ wyługuje jon siarczanowy z fazy zasadowej do wodnej. Stale wzrastająca zawartość SO_4^{--} w fazie wodnej jest utrzymywana na określonym poziomie przez stałe odciąganie części fazy wodnej współkrążącej, która po pozbywieniu zasady organicznej zostaje usunięta do kanału, i zastąpienie jej odpowiednią ilością roztworu węglanu sodu. Dotychczas powszechnie używaną jako zasada organiczna była mieszanina izomerów ksylidyny i toluidyny w określonym stosunku. Konieczność utrzymania określonego stosunku wynika z potrzeby znalezienia najodporniejszego układu na wytrącanie się osadów soli zasady przy określonym stężeniu jonu SO_4^{--} w wodzie współkrążącej. Stężenie to ustala się samorzutnie w zależności od rodzaju zasady, zawartości O_2 w gazach prażalniczych oraz ilości usuwanej na dobę wody współkrążącej. Według wynalazku stosuje się jako zasadę organiczną, oczyszczoną od smoły, fenoli, nadtalenu i olejów neutralnych frakcję, złożoną z wyższych zasad heterocyklicznych, wrzącą w temperaturze 160° — 240° C i otrzymywaną z pozostałości po oddestylowaniu pirydyny i zasad pirydynowych z pirydyny surowej. Użyta może być ta sama

aparatura co przy dotychczas używanych zasadach, a więc absorpcja SO_2 może się odbywać w wieżach wypełnionych pierścieniami Raschiga w przeciuprądzie w temperaturze 20° — 28° C, wygotowanie SO_2 z roztworu homogenicznego może się odbywać w warnikach z metalu kwasoodpornego (np. ze stali V4A) w temperaturze około 100° C, oczyszczenie 100%-ego gorącego SO_2 od par zasady może się odbywać wprost przez oziębienie do temperatury około 20° C w wieży chłodniczej, wreszcie odciągnięcie reszty zasady z wody współkrążącej, usuwanej stale z powodu nadmiaru SO_4^{--} , może się odbywać w zwykłych kotłach-mieszadłach zamkniętych. Jednakże dane chemiczne nowej zasady według wynalazku są różne od dotychczas używanych i one właśnie tworzą istotę postępu. Nowa zasada pozwala osiągnąć naładowanie 165 g SO_2 w litrze roztworu homogenicznego przy stosunku $\text{Zas. } H_2O = 1:2$ i zawartości 10 gramów siarki siarczynowej w 1 litrze wody współkrążącej, podczas gdy w analogicznych warunkach dotychczas używane mieszaniny ksylidyny i toluidyny pozwalały osiągnąć tylko 150 g na 1 litr. Nowa zasada jest całkowicie odporna na hydrolizę pod wpływem słabych kwasów w przeciwieństwie do dotychczas używanych amin aromatycznych, co zmniejsza wydatnie zużycie zasady, zwłaszcza gdy stosunek zasady do wody przesuwają się na niekorzyść zasady, np. przy stosunku 1:6 straty w dotychczasowych odczynnikach są dwukrotnie większe. Nowa zasada nie tworzy nierozpuszczalnych osadów pod wpływem nawet nasyconych roztworów Na_2SO_4 w wodzie współkrążącej (około 40 g. siarki siarczanowej w 1 litrze wody współkrążącej), podczas gdy mieszaniny ksylidyny i toluidyny wytrzymywały najwyżej 28 g. siarki siarczanowej w 1 litrze wody współkrążącej. Nowa zasada jest wielokrotnie odporniejsza na działanie rozkładowe jonu

tiociarszanowego w wodzie współkrążącej, który się wytwarza na skutek obecności śladów siarkowodoru lub COS w gazach prażalniczych. Ta zwiększona odporność ma wielkie znaczenie przy przetwarzaniu gazów prażalniczych, otrzymanych z procesów spiekania np. w aparatach Dwight Lloyd, gdzie zawsze występują ślady H_2S i czasem COS. Niecałkowita desorbcja siarczynów nowej zasady powoduje pozostanie części ich w fazie wodnej, gdzie spełniają one funkcje siarczynów sodowych, co w konsekwencji prowadzi do oszczędności w zużyciu sody. Nowa zasada okazała się katalizatorem zwalniającym proces utleniania się SO_2 do SO_3 , tak iż przy jej użyciu zawartość siarki siarczanowej wynosi 10 g. w 1 litrze wody współkrążącej, podczas gdy przy użyciu dawnych zasad zawartość wynosiła 20 g. siarki siarczanowej w 1 litrze wody współkrążącej. Wszystkie pozostałe właściwości chemiczne i fizyczne nowej zasady dają w efekcie te same zjawiska co przy dotychczas używanych zasadach. Główną jednakże cechą charakterystyczną nowej zasady, tworzącą postęp, jest fakt, iż jest ona jako produkt odpadowy 6-krotnie tańsza od amin aromatycznych, co prowadzi do znacznego potaniaenia produkcji. Nowa zasada może być również użyta w mieszaninie z dotychczas stosowa-

nymi zasadami a więc z toluidyną lub ksylidyną, lub inną zasadą organiczną albo z mieszaninami tych zasad.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania czystego dwutlenku siarki z gazów ulatniających się przy prażeniu rud zawierających siarkę, metodą absorpcji w cieczy, złożonej z wody i zasady organicznej, i następnego uwalniania z niej dwutlenku, siarki przez ogrzewanie, znamieny tym, że jako zasadę organiczną stosuje się oczyszczoną od smoły, naftalenu, fenoli i olejów neutralnych frakcję, złożoną z wyższych zasad heterocyklicznych, wrzącą w temperaturze 160° — 240° C i otrzymywaną z pozostałości po oddestylowaniu pirydyny i zasad pirydynowych z pirydyny surowej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako zasadę organiczną stosuje się wymienioną frakcję w mieszaninie z toluidyną lub ksylidyną, lub inną zasadą organiczną albo z mieszaninami tych zasad.

Edward Majewski
Leopold Ziółko