



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 13.XII.1965 (P 112 011)

Pierwszeństwo: 20.III.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

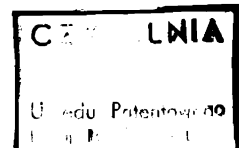
Opublikowano: 15.IV.1970

Kl. 26 d, 9/50

MKP C 10 k

1/10

UKD



Właściciel patentu: Harpener Bergbau Aktien-Gesellschaft, Dortmund
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób usuwania amoniaku, siarkowodoru i cyjanowodoru z gazów, zwłaszcza z gazu koksowniczego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania amoniaku, siarkowodoru i cyjanowodoru z gazów zawierających te związki, a zwłaszcza z gazu koksowniczego, przez przemycanie gazu wodnym roztworem krystalicznego siarczanu żelazawego.

Znane są liczne sposoby usuwania amoniaku, siarkowodoru i cyjanowodoru z gazu koksowniczego, a między innym znany jest sposób polegający na tym, że surowy gaz koksowniczy przemycany wodnym roztworem siarczanu żelazawego, przy czym większa część zawartego w gazie siarkowodoru strąca się w postaci siarczku żelazawego, amoniak zostaje związany jako siarczan amonowy, zaś cyjanowódór zostaje w większej części przeprowadzony w stały związek żelaza i cyjanu. Powstałe w wyniku tych reakcji produkty w postaci stałej oddziela się z odcieku z płuczki i wypraża, a otrzymany przy tym dwutlenek siarki przerabia na kwas siarkowy. Odpyływający z płuczki roztwór siarczanu amonowego przerabia się na stały siarczan amonowy.

W sposobie tym istotną rolę odgrywa stosunek ilościowy amoniaku do siarkowodoru w gazie poddawanyemu oczyszczaniu, ponieważ przy przemycaniu gazu roztworem siarczanu żelazawego tylko część siarkowodoru odpowiadająca stechiometrycznie zawartości amoniaku w gazie zostaje związana w postaci siarczku żelaza. Ponieważ zaś w gazie koksowniczym siarkowódór najczęściej znajduje się w nadmiarze, przeto stosując tę metodę trzeba po

2

zakończeniu fazy oczyszczania na drodze mokrej poddawać gaz dodatkowo oczyszczaniu na drodze suchej, co komplikuje proces i zwiększa koszty jego prowadzenia.

Wynalazek umożliwia całkowite usuwanie amoniaku, siarkowodoru i cyjanowodoru z gazu koksowniczego na drodze płukania gazu roztworem siarczanu żelazawego, bez konieczności stosowania dodatkowego oczyszczania na sucho, niezależnie od ilościowego stosunku zawartości amoniaku do siarkowodoru w gazie poddawany procesowi oczyszczania.

Sposób według wynalazku polega na tym, że gaz zawierający amoniak, siarkowódór i cyjanowódór poddaje się w znany sposób płukaniu wodnym roztworem siarczanu żelazawego, po czym cały odciek z płuczki, bez usuwania zeń stałych związków, a więc zawierający jeszcze rozpuszczony siarczan żelazawy, traktuje się w urządzeniu do utleniania tlenem lub gazem zawierającym tlen, zwłaszcza powietrzem i tak potraktowanym odciekiem płucze gazy ulatujące z płuczki po wypłukaniu ich roztworem siarczanu żelazawego. Utlenianie odcieku prowadzi się w ten sposób, że odciek w całości lub częściowo kieruje się przez urządzenie do utleniania od dołu do góry, w temperaturze 70–100°C, współprądowo z gazem zawierającym tlen. W głowicy urządzenia do utleniania odprowadza się utleniony odciek razem z zawartymi w nim stałymi związkami i stosuje go jako bardzo aktywny śro-

dek do ostatecznego płukania gazu już przemysłowego uprzednio roztworem siarczanu żelazowego. Korzystnie jest przy tym do wytwarzania roztworu siarczanu żelazowego stosować kondensat z gazu poddawanego procesowi oczyszczania.

Według wynalazku, do roztworu stosowanego do pierwszego przemylwania gazu dodaje się taką ilość siarczanu żelazowego, aby w odcieku z płuczki, który następnie poddaje się utlenianiu, znajdował się jeszcze wolny siarczan żelazowy. Surowy gaz przemylwa się następnie odciekiem z ostatecznego płukania aż do uzyskania wartości pH środka przemylwanego około 7,5. Wskutek tego usuwa się całkowicie znajdujący się w cieczy do wymywania siarczan żelazowy.

Szczególnie korzystne jest także obiegowe krążenie cieczy przemylwającej we wszystkich trzech fazach płukania i oczyszczania gazów, to znaczy usuwanie amoniaku, siarkowodoru i cyjanowodoru, przed ochłodzeniem surowego gazu.

Na rysunku przedstawiony jest schemat procesu prowadzonego sposobem według wynalazku, mający na celu bliższe wyjaśnienie wynalazku.

Wychodzący z odbieralnika pieca koksowniczego gaz, po elektrostatycznym oczyszczeniu wprowadza się przewodem 1 do dolnej części płuczki 2, którą opuszcza przewodem 3 w górnej części płuczki. Płuczka podzielona jest na trzy stopnie: I, II i III. Przemylwanie gazu następuje na drugim stopniu za pomocą roztworu siarczanu żelazowego w gorącym kondensacie z gazu. Kondensat ten gromadzi się w naczyniu 4 i za pomocą pompy 5 wprowadza przewodem 6 do płuczki. Odciek usuwa się przewodem 7 i w celu intensywnego wprowadzania w zetknięcie z gazem zawraca pompą 8 i przewodem 9 z powrotem do płuczki. Ilość odcieku równą ilości dopływającej odprowadza się z obiegu i przewodem 10 doprowadza do zbiornika 11. Podczas przemylwania roztworem siarczanu żelazowego znajdujący się w gazie amoniak zostaje przeprowadzony w siarczan amonowy, a odpowiadająca zachodzącej reakcji ilość siarkowodoru przechodzi w siarczek żelazowy. Jednocześnie tworzą się stałe związki kompleksowe żelaza i cyjanu. Odciek z naczynia 11 prowadzi się w całości lub w części przez pompę 12 i przewód 13 do urządzenia 14 do utleniania, do którego dolnej części jednocześnie przewodem 32 tłoczy się powietrze we współprądzie z odciekiem. W urządzeniu do utleniania część siarczku żelazowego znajdującego się w odcieku zostaje przeprowadzona w wodorotlenek żelazowy i wolną siarkę. Roztwór odprowadza się z głowicy urządzenia do utleniania przewodem 15 i prowadzi do naczynia 16, skąd za pomocą pompy 17 przewodem 18 doprowadza do III stopnia w górnej części płuczki 2. Jeżeli opuszczając stopień II gazy zawierają jeszcze małe ilości amoniaku, to wiąże się go w III stopniu za pomocą siarczanu żelazowego znajdującego się jeszcze w roztworze poddawanym uprzednio utlenianiu. W III stopniu następuje również całkowite związanie znajdującego się jeszcze w gazach siarkowodoru i cyjanowodoru. Gaz opuszczający płuczkę przewodem 3 nie zawiera nawet śladów amoniaku, siarkowodoru i cyjanowodoru i tak oczyszczony gaz poddaje się oziębianiu.

Odciek z III stopnia prowadzi się przewodem 19

za pomocą pompy 20 i przewodem 21 również do obiegu i odpowiadającą jego dopływowi ilość roztworu usuwa z obiegu przewodem 22. Odciek z III stopnia składa się z roztworu siarczanu amonowego, siarki przeważnie w postaci wolnej, siarczku żelazowego, wodorotlenku żelazowego i ewentualnie siarczku żelazowego, związków kompleksowych żelaza i cyjanu i ewentualnie pozostałego w roztworze siarczanu żelazowego.

Siarczanu żelazowego nie można usuwać z roztworu siarczanu amonowego na drodze mechanicznej, na przykład przez filtrowanie, jak usuwa się inne związki. Ponieważ przy wytwarzaniu czystego stałego siarczanu amonowego roztwór nie powinien zawierać siarczanu żelazowego, przeto zgodnie z wynalazkiem odciek z stopnia III prowadzi się do zbiornika 23, do którego doprowadza się również nie utlenioną część odcieku z II stopnia. Odciek lub ewentualnie mieszaninę odcieków doprowadza się pompą 24 i przewodem 25 do płuczki I stopnia, w której poddaje się je zetknięciu z surowym gazem, dopływającym przez przewód 1. Podczas tego traktowania pozostały siarczan żelazowy zostaje przeprowadzony w siarczan amonowy i siarczek żelazowy. Odciek z płuczki utrzymuje się w obiegu przez przewód 26, pompę 27 i przewód 28, zaś odciek wolny od siarczanu żelazowego płynie przewodem 29 do zbiornika 30. Dalszy przerób polega na doprowadzeniu roztworu przewodem 31 do filtru i po oddzieleniu substancji stałych, które następnie poddaje się prażeniu w celu wykorzystania siarki. Przesącz przerabia się w wyparce na stały siarczan amonowy.

Przykład. Jako materiał wyjściowy służył gaz koksowniczy o zwykłym składzie, zawierający w 1 Nm³ 10 g siarkowodoru, 8 g amoniaku i 1 g kwasu cyjanowodorowego. W 10000 Nm³ surowego gazu poddanego traktowaniu sposobem według wynalazku znajdowało się więc 100 kg H₂S, 80 kg NH₃ i 10 kg HCN.

Surowy gaz poddawano najpierw usuwaniu smoły, a następnie doprowadzano do dolnego stopnia (I stopnia) płuczki, z którego przechodził on z następującą zawartością zanieczyszczeń 6,5 g H₂S/Nm³, 6,5 g NH₃/Nm³, 0,7 HCN/Nm³ do II stopnia (obrobka na I stopniu jest opisana niżej).

W II stopniu przemylwano gaz 20% roztworem wodnym siarczanu żelazowego, stosując do przemylwania 630 kg tej soli. Mieszanina gazowa opuszczająca II stopień zawierała w 1 Nm³ 1,0 g H₂S, 0,5 g NH₃ i 0,2 g HCN, a więc w II stopniu wymyto 55 kg H₂S, 60 kg NH₃, 5 kg HCN.

Odciek ze stopnia II prowadzono do urządzenia utleniającego, traktowano 400 Nm³ powietrza we współprądzie i po utlenianiu kierowano do stopnia III jako roztwór do przemylwania gazu doprowadzanego ze stopnia II. Gaz opuszczający stopień III był wolny od śladów H₂S, NH₃ i HCN. W III stopniu usnięte zostało z gazu 10 kg H₂S, 5 kg NH₃ i 2 kg HCN.

Odciek z III stopnia doprowadzano jako roztwór przemylwający do II stopnia i stosowano do wstępnego przemylwania doprowadzanego do płuczki surowego gazu, zawierającego podane na wstępie zanieczyszczenia. Porównując te dane z ilością zanieczyszczeń zawartych w gazie przy wejściu na

stopień II wynika, że na I stopniu usunięto z gazu 35 kg H_2S , 15 kg NH_3 i 3 kg HCN .

Odciek z I stopnia nie zawierał już siarczanu żelazowego i składał się z około 10% roztworu siarczany amonowego, w którym między innymi były związki żelaza i cyjanu oraz żelaza i siarki w postaci stałej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania amoniaku, siarkowodoru i cyjanowodoru z gazów zawierających te związki, zwłaszcza z gazu koksowniczego, przez wymywanie wodnym roztworem siarczany żelazowego, **znamienny tym**, że odciek z przemywania roztworem siarczany żelazowego w całości lub w części traktuje się tlenem lub gazem zawierającym tlen, zwłaszcza powietrzem i poddawany oczyszczaniu gaz, po przemyciu go roztworem siarczany żelazowego, w celu całkowitego usunięcia amoniaku, siarkowodoru i cy-

janowodoru płucze się następnie odciekiem poddanym utlenianiu.

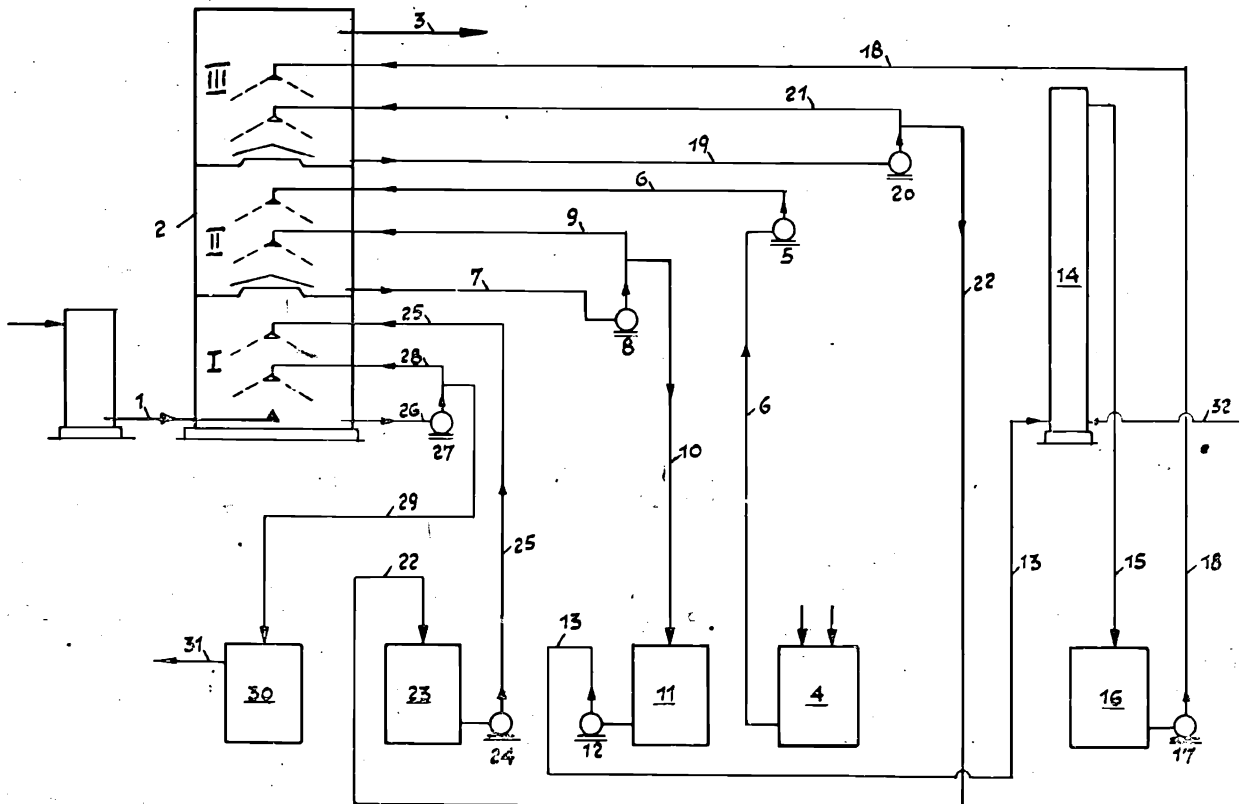
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do przemywania stosuje się roztwór siarczany żelazowego w kondensacie z gazu poddawanego procesowi oczyszczania.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do przemywania stosuje się roztwór siarczany żelazowego o takim stężeniu, aby w odcieku poddanym utleniającemu działaniu tlenu lub gazu zawierającego tlen, znajdował się jeszcze siarczan żelazowy.

4. Sposób według zastrz. 1-3, **znamienny tym**, że przed przemywaniem gazu roztworem siarczany żelazowego, surowy gaz płucze się wstępnie odciekiem z końcowego przemywania.

5. Sposób według zastrz. 1-4, **znamienny tym**, że roztwór do przemywania prowadzi się we wszystkich 3 fazach przemywania w obiegu.

6. Sposób według zastrz. 1-5, **znamienny tym**, że gazy poddaje się obróbce przed ich oziębieniem.



Wzrost 2 stopnia przemywania, się gazu, jest 10% siarczany żelazowy w roztworze w gazu przy temperaturze 10°C.