

Warszawa, 29 lutego 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



COlb 17/60²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22573.

Kl. ~~12 i, 21.~~

12 i, 17/60

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób pochłaniania i odzyskiwania SO_2 .

Zgłoszono 2 czerwca 1934 r.

Udzielono 20 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 27 września 1933 r. dla zastrz. 1, 2, 4 i 8 (Wielka Brytania).

W procesach wydzielania dwutlenku siarki z mieszanin gazowych dwutlenek siarki pochłania się zapomocą wodnych roztworów odpowiednich soli, a następnie wydziela z tych roztworów przez ogrzewanie lub obniżenie ciśnienia albo zapomocą obu tych zabiegów łącznie. Wydajność procesu pochłaniania roztworu zregenerowanego obniża się stopniowo wskutek wzrostu jego kwasowości, powodowanego utlenianiem się pewnej ilości dwutlenku siarki na kwas siarkowy. Niedogodności tej można uniknąć, usuwając z układu bez przerwy albo z przerwami odpowiednią ilość roztworu zregenerowanego i zastępując ją świeżym roztworem soli, lecz postępowanie takie jest nieekonomiczne ze względu

na stratę cennych soli, zawartych w roztworze usuwanym.

Dawniej proponowano usuwanie kwasu siarkowego w postaci nierozpuszczalnego siarczanu przez dodawanie do roztworu węglanu albo wodorotlenku barowego, lecz stracony osad siarczanu barowego trudno jest oddzielić. Z drugiej strony, dodawanie związków wapniowych, w celu strącenia kwasu siarkowego w postaci gipsu, uważano dotychczas za niewykonalne wobec znacznej rozpuszczalności gipsu.

Obecnie okazało się, że kwas siarkowy można usuwać w postaci gipsu, jeśli w roztworze znajduje się dość duża ilość siarczanu obojętnego, np. Na_2SO_4 , K_2SO_4 albo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Według wynalazku część cieczy, pochłaniającej SO_2 i zawierającej sól słabego kwasu, np. cytrynian sodowy, obojętny siarczan, kwas siarkowy i pochłonięty SO_2 , traktuje się związkami wapniowymi w celu strącenia gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jako związki wapnia stosuje się wapno i sole wapniowe różnych kwasów oprócz siarkowego lub tylko sole wapniowe różnych kwasów oprócz siarkowego, których reszty znajdują się w roztworze. Kryształy gipsu usuwa się przez odsączenie. Jony wapniowe, pozostające w roztworze, usuwa się przez powtórne strącenie, jako nierozpuszczalne sole wapniowe odpowiednich kwasów, np. jako cytryniany, i następne gotowanie roztworu. Tych soli wapniowych można użyć do obróbki kwaśnej cieczy razem ze świeżym wapnem, dzięki czemu użyteczne rodniki kwasowe, zawarte w drugim osadzie, przeprowadzone zostają ponownie do roztworu, a ciecz zawraca się do krążenia w układzie pochłaniającym. Jeśli roztwór, z którego strąca się gips, obok siarczanu obojętnego zawiera znaczne ilości soli amonowych, wówczas strącanie nierozpuszczalnych soli wapniowych przez gotowanie może być pominięte. Jest rzeczą pożądaną, aby w tym przypadku stosować sole amonowe słabych kwasów oraz siarczany amonowy, jako siarczany obojętne.

Zaleca się uzyskiwać możliwie duże stężenie siarczanów, wynoszące np. 10%.

Potrzebną ilość obojętnego siarczanu wapnia można wytworzyć, zobojętniając pierwotnie powstały kwas siarkowy odpowiednim ługiem, najlepiej wodorotlenkiem amonowym, aż do osiągnięciażądanego stężenia w cieczy krążącej. Siarczanu obojętnego można dodawać do pierwotnego roztworu albo do części roztworu, z której po użyciu w układzie pochłaniającym usuwa się kwas siarkowy.

Jeśli dwutlenek siarki jest pochłaniany z gazów, zawierających mało SO_2 , wów-

czas stężenie tego gazu w roztworze może być nieraz małe; w tym przypadku do roztworu należy znowu wpuszczać w dalszym ciągu dwutlenek siarki, aby zapobiec strącaniu soli wapniowych, różnych od gipsu. Do roztworu nie należy dodawać zbyt wielkiej ilości wapna lub równoważnej soli wapniowej, gdyż powoduje to poważne straty cennych składników cieczy chłonnej przez strącanie się wraz z gipsem innych soli.

Do roztworu, odciągniętego z układu, w celu usunięcia kwasu siarkowego, dodaje się wapna w ilości, dostatecznej do strącenia całkowitej ilości wolnego kwasu, a także nieco siarczanu. Roztwór, potraktowany w ten sposób, staje się alkaliczny i po doprowadzeniu go do urządzenia pochłaniającego służy do zobojętnienia kwasu siarkowego, zawartego w pozostałym roztworze, dzięki czemu przez odpowiedni dobór ilości cieczy oczyszczanej oraz dodawanego do niej wapna można zobojętnić całkowitą ilość kwasu siarkowego, zawartego w roztworze.

Temperatura, w której strąca się gips, powinna być zbliżona do pokojowej, można jednak stosować wyższe temperatury przy zachowaniu warunków, aby roztwór nie tracił zbyt wiele SO_2 .

Przykład I. 10 m³ cieczy, zawierającej w 1 litrze 300 g NaH_2PO_4 oraz 130 g cytrynianu sodowego, wprowadza się do układu, pochłaniającego SO_2 z gazów wielkopieczowych, zawierających 7% SO_2 . Kwas siarkowy, wytwarzający się stopniowo w cieczy, zobojętnia się bez przerwy NaOH dopóty, aż roztwór będzie zawierał 100 g siarczanu sodowego w litrze. Wtedy zobojętnianie przerywa się i pozwala na ponowne gromadzenie się kwasu siarkowego dopóty, aż roztwór będzie zawierał 10 g wolnego H_2SO_4 w litrze. W tym okresie przeróbki z układu usuwa się 3 m³ cieczy zregenerowanej, t. j. cieczy, z której odpędzono SO_2 , i traktuje się ją SO_2 dotąd, aż

zostanie pochłonięte 120 g gazu, licząc na liter cieczy. Do otrzymanej cieczy dodaje się 115 kg CaO , poczem wszystko miesza się w ciągu 3 godzin. Około połowy dodanego wapna strąca się, jako gips, który się usuwa przez odsączenie. Przesącz ogrzewa się, aby usunąć SO_2 i strącić pozostałe wapno, jako mieszaninę fosforanu i cytrynianu wapniowego.

Ilość siarczanu, usunięta w ten sposób, jest równoważna około 100 kg H_2SO_4 . Następnie obrobioną ciecz wprowadza się do układu, dzięki czemu zawartość siarczanu w 10 m³ krążącej cieczy zostaje obniżona o ilość równoważną 100 kg H_2SO_4 .

Krażenie cieczy trwa dopóty, aż stężenie wolnego kwasu siarkowego osiągnie zpowrotem 10 g w litrze, poczem powtarza się obróbkę powyższą. W tym przypadku zresztą fosforan i cytrynian wapniowy, strącone w drugim okresie pierwszej obróbki, stosuje się do zastąpienia równoważnej ilości wapna w pierwszym okresie tego procesu, dzięki czemu cenne jony fosforanowe i cytrynianowe zostają zawrócone w ten sposób do układu.

Ponieważ poza jonami fosforanowymi i cytrynianowymi, usuwanymi z układu i wprowadzanymi ponownie do układu, jedynym składnikiem, usuwanym z roztworu, jest kwas siarkowy, więc cała przeróbka polega zasadniczo na usuwaniu z cieczy wolnego kwasu siarkowego, który może się gromadzić tylko do zawartości 10 g, licząc na liter roztworu.

Dzięki temu zawartość siarczanu obojętnego w cieczy utrzymana zostaje zasadniczo na tym samym poziomie, przyczem zapobiega się gromadzeniu się kwasu siarkowego.

Przykład II. Do pochłaniania SO_2 używa się roztworu, zawierającego w litrze 200 g fosforanu jedno-amonowego, 100 g kwasu cytrynowego, zobojętnionego amoniakiem, i 100 g siarczanu amonowego. Roztworu tego używa się do pochłaniania

tak długo, aż w roztworze nagromadzi się kwas siarkowy w ilości 0,25 g, licząc na liter roztworu. Ilość cieczy, usuwana wówczas z układu, wynosi 1 liter na każde 160 l cieczy krążącej.

Następnie ciecz tę nasycy się dwutlenkiem siarki, zmuszając ją do krążenia przez załadowaną wieżę, przez którą prowadzi się strumień czystego dwutlenku siarki. Po nasyceniu ciecz zawiera 180 g dwutlenku siarki w litrze roztworu.

Wapna gaszonego w postaci mleka wapiennego dodaje się do roztworu w ilości 28 g CaO na każdy 1 liter roztworu. Roztwór miesza się przez godzinę, a następnie sączy. Materiał stały, usunięty przez odsączenie, składa się z bardzo czystego gipsu, zawierającego zaledwie małą ilość fosforanu. Ilość usuniętego gipsu wynosi około 70 g, licząc na 1 liter roztworu, co jest równoważne 80 — 85% dodanego wapna. Ilość siarczanu, zawartego w gipsie, odpowiada usunięciu 40 g kwasu siarkowego z litra obrabianego roztworu. Reszta wapna, niestrąconego jako gips, pozostaje trwale w roztworze, przyczem przez gotowanie roztworu nie można już otrzymać osadu.

Po usunięciu gipsu obrabianą ciecz doprowadza się ponownie do przeróbki w celu zobojętnienia wolnego kwasu siarkowego w całym układzie.

Proces powtarza się z przerwami w miarę potrzeby w zależności od ilości kwasu siarkowego, nagromadzonego w cieczy. Dzięki małej ilości wapna, pozostającej w obrabianej cieczy, wapno gromadzi się stopniowo w całym układzie dopóty, aż stężenie CaO w głównej części roztworu zrówna się ze stężeniem w cieczy obrabianej. Po osiągnięciu tego stanu ilość gipsu, otrzymywanego przy traktowaniu części cieczy wapnem, stanie się równoważna całej ilości dodawanego wapna, a stężenie wapna w głównej części roztworu oczywiście przestanie wzrastać.

Obecność tej ilości wapna w cieczy po-

chłaniającej nie obniża jej chłonności i nie powoduje w jakiegokolwiek części układu strącania się soli wapniowych.

Wolny kwas siarkowy może gromadzić się w ilości, dochodzącej do 10 g, licząc na litr roztworu. Lepiej jest jednakże stosować mniejsze stężenie kwasu siarkowego, np. 0,25 g w litrze, gdyż przy zbyt dużych stężeniach wydajność procesu pochłaniania i odzyskiwania dwutlenku siarki zmniejsza się, przyczem należy obrabiać dużą ilość cieczy, aby ciecz krążącą zobojętnić.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób pochłaniania i odzyskiwania SO_2 , znamienny tem, że stosuje się wodny roztwór soli, zawierający rozpuszczony dwutlenek siarki i znaczną ilość obojętnego siarczanu, przyczem z roztworu tego usuwa się kwas siarkowy przez dodanie związku lub związków wapniowych i wydzielenie z roztworu strąconego siarczanu wapnia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że z roztworu, pozostałego po oddzieleniu siarczanu wapnia, odpędza się SO_2 , a strącone przytem ewentualnie sole wapniowe znowu oddziela się od roztworu.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że sole wapniowe, strącone pod-

czas ogrzewania roztworu w celu jego regeneracji, stosuje się do usuwania kwasu siarkowego z roztworu początkowego.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do pochłaniania SO_2 stosuje się roztwór, który zawiera znaczną ilość soli amonowych.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że roztwór, z którego usuwa się kwas siarkowy, nasycy się dodatkowo dwutlenkiem siarki.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że do części roztworu dodaje się wapna w postaci mleka wapiennego w ilości, dostatecznej do strącenia kwasu siarkowego oraz pewnej ilości siarczanu, poczem przesącz po usunięciu pozostałego osadu dołącza się do roztworu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że stosuje się roztwór wodny, zawierający fosforan i cytrynian.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że stosuje się roztwór, zawierający fosforan amonu, cytrynian amonu i siarczan amonowy, jako siarczany obojętne.

Imperial Chemical Industries
Limited.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

