

URZĄD PATENTOWY



B01d 47/00

[REDACTED]

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26758.

Kl. 12 e, 2/01.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wymywania słabych kwasów z gazów.

Zgłoszono 5 sierpnia 1936 r.

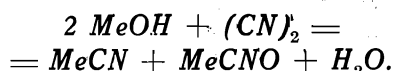
Udzielono 2 czerwca 1938 r.

Znane są rozmaite sposoby, według których z gazów wymywa się słabe kwasy gazowe, np. dwutlenek węgla, cyjanowodór, dwutlenek siarki i siarkowodór, za pomocą ciekłych zasadowych środków oczyszczających, które następnie przez ogrzewanie można odzyskiwać mniej lub bardziej całkowicie. Do tego celu można stosować np. wodne roztwory soli słabych kwasów reagujących zasadowo lub zasad organicznych, np. trójetyloaminy albo jednoetyloaminy, w stanie wolnym, albo wraz z kwasem borowym dodawanym w celu zmniejszenia lotności amin. Według innego sposobu stosuje się roztwory sody lub potażu, które ponownie uwalnia się od pochłoniętych słabych

kwasów przez ogrzewanie lub przez zastosowanie próżni. Proponowano, aby do usuwania siarkowodoru stosować roztwory arseninu sodu albo szlamowe zawiesiny wodorotlenku żelaza w roztworze sody, przy czym siarkowodór, pochłonięty tymi środkami, przeprowadzano w siarkę przez utlenianie powietrzem i jednocześnie odzyskiwano środek oczyszczający.

Spostrzeżono, że w niektórych przypadkach chłonność środków zasadowych, służących do oczyszczania gazów podlegających absorpcji, stale maleje podczas pracy, przez co po krótszym lub dłuższym okresie czasu nie można już przy wymywaniu osiągnąć wystarczającego stopnia oczyszczenia

gazu, a środki oczyszczające muszą być odzyskiwane w sposób kłopotliwy, odmienny od zwykłego. Stwierdzono, że zachodzi to zwłaszcza przy oczyszczaniu gazów zawierających cyjan, np. gazów koksowniczych, gazu świetlnego z gazowni i tym podobnych. Pogorszenie się zdolności cieczy do wchłaniania, a mianowicie cieczy stosowanych do płukania, powoduje prawdopodobnie przede wszystkim dwucyjan. Spowodowane jest to przypuszczalnie tym, że ciecz zasadowa reaguje z dwucyjanem według równania:



Wytwarzający się cyjanian nie daje się rozłożyć przez ogrzewanie roztworu z jednoczesnym odpędzeniem kwasu. Powoduje to coraz większe zmniejszanie się zdolności absorpcyjnej roztworu, wskutek czego należy bądź stosować do traktowania gazu bardzo duże ilości cieczy, aby uzyskać wystarczające oczyszczenie gazu od słabych kwasów gazowych, bądź też roztwory zawierające jeszcze znaczną ilość czynnych składników zastępować roztworami świeżymi. Następująca potem przeróbka takich roztworów jest kłopotliwa, gdyż zawierają one mieszaniny rozmaitych związków, które jedynie z trudnością dają się rozdzielać.

Podobne przeszkody mogą również występować, gdy gaz podlegający oczyszczaniu zawiera cyjanowodor, który przy odzyskiwaniu środka oczyszczającego daje się odpędzić tylko częściowo, ponieważ prawdopodobnie następuje częściowe zmydlenie cyjanowodoru z wytworzeniem kwasu mrówkowego. Kwas mrówkowy, podobnie jak kwas cyjanowy, nie zostaje odpędzony przy odzyskiwaniu środka oczyszczającego; kwasy te gromadzą się w środku oczyszczającym zmniejszając stopniowo skuteczność jego działania.

Obecnie wykryto sposób, za pomocą

którego można usunąć te niedogodności i przy oczyszczaniu gazów zawierających cyjan lub dwutlenek siarki zapobiec zmniejszeniu się zdolności absorpcyjnej środka oczyszczającego. Sposób według wynalazku polega na tym, że przeprowadza się go dwustopniowo, przy czym w pierwszym okresie, to jest podczas oczyszczania wstępnego, usuwa się z gazów najpierw przez wymycie ciekłym środkiem zasadowym te składniki, które z zasadowym środkiem oczyszczającym, służącym do usuwania słabych kwasów gazowych, tworzą związki, z których przy regeneracji roztworu nie dają się one już odpędzić względnie dają się odpędzić jedynie z trudnością, po czym w drugim okresie następuje właściwe oczyszczanie gazu przez traktowanie cieczami zasadowymi, które po absorpcji słabych kwasów gazowych są stale regenerowane i bez strat zwracane do obiegu kołowego.

W pierwszym okresie, to jest przy oczyszczaniu wstępnym, stosuje się przede wszystkim wodne roztwory zasad, np. roztwory sody, potażu, amoniaku lub węglanu amonu, następnie zawiesiny szlamowe wodorotlenku wapnia, wodorotlenku magnezu i podobne. Stosowanie roztworów amoniaku lub węglanu amonu jest bardzo korzystne zwłaszcza w koksowniach, gazowniach i podobnych zakładach, w których takie roztwory otrzymuje się jako produkt uboczny, nadający się bezpośrednio do niniejszego celu. Przy tym nie ma konieczności stosowania środków zasadowych w stanie czystym, wystarczają bowiem roztwory odpadkowe, posiadające odczyn zasadowy.

Jako cieczy o odczynie zasadowym, służącej do wstępnego oczyszczania gazu, można również użyć organicznych związków zasadowych zawierających azot, np. amin i produktów podstawienia ich, albo aminoalkoholi, np. pirydyny, chinoliny, trójetiloaminy, karbaminianów lub też innych związków zawierających grupę NH_2 . Ciecze te można również stosować w postaci roz-

tworów w wodzie lub w rozpuszczalnikach organicznych, np. w oleju płuczkowym (wysoko wrzącym oleju węglowodorowym), oleju parafinowym lub nafcie. Najkorzystniejszymi z wymienionych substancji są te, które posiadają dużą zawartość azotu, a tym samym znaczną zasadowość, i są trudno lotne. Można jednak również stosować i bardziej lotne zasady. W tym przypadku, podobnie jak i przy użyciu amoniaku lub jego związków, należy wydzielać lotne zasady, porwane przez gazy, zanim zetkną się one w drugim okresie oczyszczania z cieczą płuczącą. Przeprowadza się to w znany sposób, np. przez traktowanie stosowanymi do płukania cieczami o działaniu czysto fizycznym, np. wodą, lub też za pomocą środka działającego chemicznie, np. kwasem siarkowym.

W pierwszym okresie sposobu można stosować środek o odczynie zasadowym o takim samym składzie, co i środek oczyszczający, stosowany w drugim okresie. Można przy tym środek o odczynie zasadowym, stosowany w drugim okresie, stosować stale w obiegu kołowym, ponieważ nie ulega on żadnym zmianom i zachowuje stale swe skuteczne działanie. Z drugiej strony środek o odczynie zasadowym, stosowany w pierwszym okresie, może być używany do wstępnego oczyszczania gazu dotąd, aż ulegnie praktycznie biorąc całkowitej przemianie w związek z którego środka zasadowego nie można już odzyskać przez zwykłe ogrzewanie, a który przerabia się następnie w odpowiedni sposób.

Zwłaszcza korzystne wyniki otrzymuje się, jeżeli gaz w pierwszym okresie, przed doprowadzeniem go do urządzeń oczyszczających stosowanych w drugim okresie, traktuje się w płuczce wieżowej lub podobnej wodnym roztworem amoniaku lub węglanów potasowców, przy czym roztwór ten przeprowadza się przez płuczkę wieżową i bezpośrednio potem przez siarkę w obiegu kołowym. W płuczce wieżowej tworzy się

przy tym z siarkowodoru, zawartego w gazie, siarczek amonu lub siarczki potasowce, które pod działaniem siarki przechodzą w wielosiarczki amonu lub wielosiarczki potasowca. Wielosiarczki tworzą następnie ze związkami cyjanowymi i cyjanowodorowymi, usuwanymi również z gazu, rodanek amonu lub rodanek potasowca, których ilość w roztworze stopniowo wzrasta. Roztwory węglanów potasowców można przeprowadzać również nie przez siarkę, lecz przez tlenki lub wodorotlenki ciężkich metali, np. przez tlenek żelaza, zwłaszcza przez rudę ławkową, przy czym otrzymuje się wtedy żelazocyjanek potasowca.

Dobre wyniki uzyskuje się również stosując do wstępnego oczyszczania roztwór sody zawierający w zawiesinie nieco tlenku żelazowego, np. rudy ławkowej. Wskutek reakcji z cyjanowodorem tworzy się przy tym żelazocyjanek sodu.

Pierwszy okres sposobu można przeprowadzać na zimno, lecz korzystnie jest niekiedy stosować temperatury podwyższone, np. przy użyciu roztworów wodnych o temperaturze do 100°C. Wyższe temperatury oprócz szybszego wiązania cyjanu powodują przede wszystkim łatwiejsze odpędzenie lotnych gazów, absorbowanych uprzednio w środowisku zasadowym, takich jak dwutlenek węgla i siarkowodor, które powinny być w miarę możliwości absorbowane w drugim okresie przeróbki. Podwyższenie ciśnienia powoduje również szybsze uwolnienie gazu od szkodliwych związków cyjanowych.

Pierwszy okres sposobu można wykonywać według znanych sposobów, w których przepływające gazy styka się dokładnie względnie doprowadza do reakcji z cieczami. Można też stosować wszelkiego rodzaju naczynia płuczkowe, zwłaszcza płuczki wieżowe, w których ciecz zasadowa płynie po wypełniających je kształtkach, podczas gdy jednocześnie przepływa przez nie gaz. Przy oczyszczaniu gazów gorących zaleca

się drugą chłodnicę, służącą do chłodzenia gazu, zraszać cieczą zasadową. Ciecz ta może być użyta do zraszania kilkakrotnie, przy czym po każdym zraszaniu lub też tylko po zroszeniu ostatnim, w celu odpędzenia pochłoniętych lotnych gazów, np. siarkowodoru lub dwutlenku węgla, poddaje się ją obróbce cieplnej albo też np. przedmuchuje cieczą gazami obojętnymi lub też stosuje się ciśnienie zmniejszone. W przypadku gdy środek o odczynie zasadowym ma być całkowicie wyzyskany do wiązania związków szkodliwych, a gazy kwaśne, np. siarkowodor i dwutlenek węgla, mają być odpędzone całkowicie, wówczas korzystne staje się zetknięcie bardzo nasyconych cieczy w przeciwnym kierunku ze świeżym gazem surowym, ponieważ wówczas lotne kwasy ulatniają się ponownie. W ten sposób następuje zobojętnienie całkowitej ilości zasady.

Roztwory otrzymywane po pierwszym okresie procesu można w zależności od rodzaju użytej zasady traktować dalej w rozmaity sposób. Tak np. gdy do płukania zastosowano wodny amoniak, można go następnie odzyskać z cieczy przez ogrzewanie roztworu z wapnem lub węglanem sodu; azot zawarty w wytworzonym cyjanianie wapnia lub sodu można np. stosować jako nawóz sztuczny.

Drugi okres sposobu niniejszego przeprowadza się zwykłą metodą usuwania słabych kwasów za pomocą cieczy o odczynie zasadowym.

Przykład I. Gaz koksowniczy o zawartości 7,8 g siarkowodoru, 1,2 g związków cyjanowych i 2% objętościowych dwutlenku węgla w 1 m³ zrasza się w płuczce wodą pogazową, otrzymywaną w koksowni, przy czym na 300 m³ gazu stosuje się 1 m³ wody amoniakalnej. Wodę pogazową przepompowuje się wielokrotnie zastępując za każdym razem 1/5 część użytej ilości świeżą wodą pogazową, podczas gdy usuniętą 1/5 część przerabia się dalej w zwykły sposób.

Gaz potraktowany w ten sposób uwalnia się następnie od zawartego w nim amoniaku za pomocą kwasu siarkowego, po czym w płuczce wieżowej, wypełnionej pierścieniami Raschiga, zrasza się gaz 30%-owym wodnym roztworem alaninianu sodu stosując na 800 m³ gazu 1 m³ roztworu płuczającego; gaz zostaje w ten sposób uwolniony od siarkowodoru. Roztwór płuczający po uprzednim poddaniu go znanej regeneracji zostaje ponownie użyty do oczyszczania gazu. Nie stwierdzono przy tym zmniejszania się chłonności roztworu płuczającego wskutek szkodliwego działania związków cyjanowych; tak np. początkowo 1 m³ roztworu alaninianu sodu przed użyciem może pochłoniąć 36 m³ CO₂ i H₂S, a po okresie roboczym, trwającym 24 godziny (bez zastosowania wstępnego płukania wodą amoniakalną), chłonność 1 m³ roztworu spada do 28 m³ CO₂ i H₂S, natomiast przy zastosowaniu wstępnego płukania wodą amoniakalną chłonność pozostaje niezmienną i wynosi 36 m³.

Przykład II. Surowy gaz świetlny zrasza się w płuczce wieżowej 8%-owym roztworem sodu w temperaturze około 85°C, przy czym na 400 m³ gazu stosuje się 1 m³ roztworu sodu. Sode, związaną wskutek tworzenia się cyjanianu, uzupełnia się dodając nowe ilości sodu dotąd, aż stężenie cyjanianu sodu w roztworze osiągnie wysokość dostateczną do wyodrębnienia tej soli przez odparowanie roztworu. W drugiej płuczce gaz zrasza się w znany sposób wodnym 50%-owym roztworem trójetyloaminy, który regeneruje się przez ogrzewanie. Roztwór trójetyloaminy posiada w świeżym stanie w warunkach roboczych chłonność 22 m³ CO₂ i H₂S na 1 m³ cieczy. W przypadku niezastosowania wstępnego płukania roztworem sodu wartość ta spada po 24 godzinach do 18 m³, a po dalszych 24 godzinach — do 15 m³, podczas gdy przy zastosowaniu płuczki wstępnej po 8 dniach ilość, nie-

zbędna do nasycenia 1 m³ cieczy, wynosi nadal 22 m³ CO₂ i H₂S.

Przykład III. Surowy gaz koksowniczy o zawartości 5 g amoniaku, 12 g siarkowodoru i 1,2 g cyjanowodoru w 1 m³ zrasza się w płuczce wodą. Woda pochłania z gazu oprócz cyjanowodoru również i pewne ilości amoniaku i siarkowodoru, odpowiednio do ciśnienia cząstkowego tych składników. Otrzymany w ten sposób roztwór po opuszczeniu płuczki przepływa przez zbiornik napełniony kawałkami siarki. Powstaje przy tym słaby roztwór wielosiarczku amonowego, który zawraca się do płuczek w celu zraszania nim gazu. Z cyjanowodoru pochłoniętego z gazu tworzy się w cieczy płuczającej rodanek amonu, którego stężenie może być doprowadzone do dowolnej wysokości, np. do 40%. Na każde 1000 m³ gazu należy przepompować 4 — 5 m³ roztworu w ciągu godziny.

Gaz uchodzący z płuczki i pozbawiony związków cyjanu, po usunięciu z niego amoniaku za pomocą kwasu siarkowego, przeprowadza się do następnej płuczki zraszanej 30%-owym wodnym roztworem soli potasowej dwumetyloglikolu. Na każde 1000 m³ gazu stosuje się przy tym 1 m³ roztworu, przy czym zawartość siarkowodoru w gazie spada z 12 g do 0,05 g. Nasyconą ciecz płuczającą, po uprzednim podgrzaniu do 85°C w wymienniku ciepła, pompuje się do urządzenia ogrzewczego, w którym pochłonięty siarkowodór odpędza się z cieczy przez wprowadzanie pary. Gorąca ciecz poddana już regeneracji przepływa przeciwnie do przepływu w wymienniku ciepła, a po dalszym ochłodzeniu w obiegu kołowym zostaje zawrócona do drugiej płuczki.

Sposób ma taki sam przebieg, jeżeli do oczyszczania wstępnego zastosuje się roztwór potażu.

Jeżeli np. wskutek nagromadzenia się rodanku skuteczność przemywania roztworu wielosiarczku maleje, wówczas można spotęgować skuteczność działania roztwo-

ru, skoro w dowolnym miejscu roztwór zostanie zetknięty z siarkowodorem o stężeniu wyższym od procentowego stężenia gazu surowego. Tak np. roztwór można traktować gazami odlotowymi z ogrzewacza drugiej płuczki, zawierającymi siarkowodór, wprowadzając je np. od dołu do naczynia z siarką, a wytwarzające się przy tym gazy odlotowe doprowadzać znów do odlotowych gazów z ogrzewacza. Można również część odlotowych gazów z ogrzewacza dodawać do surowego gazu poddawanego wymywaniu, wskutek czego również wskutek znaczniejszego wytwarzania się wielosiarczku następuje lepsze wymywanie cyjanu.

Przykład IV. Gaz wodny, wytworzony przez zgazowanie węgla brunatnego, o zawartości 18% objętościowych dwutlenku węgla, 1% objętościowego siarkowodoru, 0,1 g cyjanowodoru i 0,04 dwutlenku siarki w 1 m³ zrasza się w płuczce wieżowej 10%-owym roztworem sodu w obiegu kołowym. Roztwór wypływający z płuczki przeprowadza się przez zbiornik wypełniony rudą ławkową, po czym ogrzewa się go do około 70 — 80°C w wymienniku ciepła, a następnie do około 80 — 90°C przez doprowadzanie pary. Po tym cieplnym traktowaniu ciecz przepływa przez wymiennik ciepła i ogrzewa przy tym zimny roztwór płynący z płuczki, po czym ochłodzony roztwór zawraca się w obiegu kołowym do płuczki wstępnej. Zawartość cyjanu w gazie zmniejsza się przy tym z 0,1 do 0,001 g w 1 m³, dwutlenek zaś siarki zostaje całkowicie usunięty z gazu. Ciecz płuczająca wzbogaca się stopniowo w żelazocyjanek sodu i w siarczyny sodu, przy czym przez dodawanie od czasu do czasu świeżych ilości sodu utrzymuje się w niej niezbędny odczyn zasadowy. Na każde 1000 m³ gazu utrzymuje się w obiegu kołowym 5 — 8 m³ roztworu.

Gaz, oczyszczony wstępnie w powyższy sposób, zrasza się w drugiej płuczce za pomocą 25%-owego wodnego roztworu dwua-

minopropanolu. Przy stosowaniu 200 m³ gazu na 1 m³ cieczy zmniejsza się zawartość dwutlenku węgla w gazie z 18% do 2%. Jednocześnie zawartość siarkowodoru w gazie zmniejsza się z 1% do 0,05%. Nasyconą ciecz, opuszczającą płuczkę, podgrzewa się następnie w wymienniku ciepła do temperatury 60°C i wprowadza do kolumny, w której za pomocą przeciwprądowego strumienia pary bezpośredniej usuwa się pochłonięty dwutlenek węgla i siarkowodor. Po ochłodzeniu zregenerowanej cieczy zwraca się ją w obiegu kołowym do płuczki.

Zamiast ogrzewania przy wstępnym płukaniu całej ilości roztworu sody można również ogrzewać tylko jego część, którą następnie po ochłodzeniu znów się łączy z pozostałym roztworem sody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wymywania słabych kwasów z gazów, zawierających oprócz gazów kwaśnych, np. siarkowodoru lub dwutlenku węgla, również i związki cyjanowe, np. dwu-

cyjan lub kwas cyjanowodorowy, albo dwutlenek siarki, które nie dają się zupełnie odpędzić lub dają się odpędzić z wielką trudnością z ich związków ze środkami zasadowymi przy regeneracji roztworu użytego do wymywania gazów, znamieny tym, że gazy oczyszczane poddaje się dwustopniowemu wymywaniu cieczami o odczynie zasadowym, przy czym w pierwszym okresie wymywa się przede wszystkim gazy, tworzące z cieczą płuczącą związki utrudniające regenerację roztworu płuczącego, a w drugim okresie ciecz płuczącą po jej regeneracji prowadzi się w obiegu kołowym.

2. Sposób według zastrz. 1, przy zastosowaniu w pierwszym okresie oczyszczania, jako cieczy płuczącej, roztworu zawierającego zasady lotne, znamieny tym, że lotne te zasady wypłukuje się z gazu przed drugim okresem oczyszczania.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

