



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.XI.1964 (P 106 201)

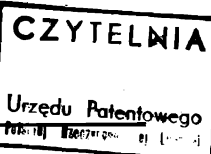
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.V.1968

Kl. 26 d, 9/04

MKP C 10 k 1/10

UKD



Współtwórcy wynalazku: Eugeniusz Błasiak, Fryderyk Penno, Tadeusz Rosół, Joanna Nadolska, Kazimierz Ożdżeń-
ski, Andrzej Dyaczyński

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. Pawła Findera, Chorzów (Polska)

Sposób usuwania siarkowodoru z mieszanin gazów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania siarkowodoru z mieszanin gazów technicznych metodą moką, umożliwiającą równoczesną produkcję nierozpuszczalnego w wodzie siarczku cynku, przy pełnym wykorzystaniu roztworów myjących.

W różnych gazach technicznych, jak gaz ziemny, gaz koksowniczy oraz gaz generatorowy z koksu, a także odpadkowych, jak gaz z wanień przedziałniczych jedwabiu wiskozowego zanieczyszczeniem częstokroć najtrudniejszym do usunięcia jest siarkowódór.

Znanym sposobem usuwania siarkowodoru z gazów jest stosowanie rudy darniowej lub innych mas stałych zawierających wodorotlenek żelazowy. Metoda ta jednak wymaga ogromnych nakładów pracy ręcznej, a nowsze jej rozwiązania zużywają wielkie ilości energii elektrycznej, dlatego też metoda ta jest obecnie praktycznie zarzucona.

Odsiarczanie na węglu aktywnym zależy bardzo silnie od pory roku i w chłodnych okresach stężenie wylotowe siarkowodoru w gazie jest znacznie wyższe jak w okresach ciepłych. Bardzo kłopotliwy jest przerób roztworów po regeneracji złoża węgla aktywnego, gdyż medium to, stanowiące wodny roztwór wielosiarczku amonu, jest agresywne chemicznie.

Odsiarczanie gazu na złożach sit molekularnych jest ekonomiczne wtedy, gdy stosunek molowy

2

związków siarki do wody jest wysoki. W przeciwnym wypadku, gdy związków siarki jest niewiele w porównaniu do ilości wody, nie można prowadzić regeneracji złoża odsiarczającego w sposób proponowany przez Haines'a (opis patentowy Stanów Zjednoczonych AP nr 3 144 307), gdyż reakcja Claus'a w obecności dużego nadmiaru pary wodnej zachodzi z bardzo małą wydajnością. Złoża takie można regenerować przez ogrzanie gorącym gazem inertym i wydychanie zeń związków siarki.

Metody mokre stosują cyrkulację roztworów alkalicznych, zawierających węglany alkaliczne lub wolne alkalia. Efekt odsiarczania jest tym gorszy, im gaz jest kwaśniejszy, to znaczy im więcej zawiera dwutlenku węgla. Jeżeli stosunek molowy dwutlenku węgla do siarkowodoru jest niższy od dwu, pochłania się praktycznie tylko siarkowódór, ale przy wzroście stężenia siarkowodoru alkalia wychwytyują także dwutlenek węgla, reagując z nim w kierunku wytworzenia kwaśnych węglanów. Roztwory kwaśnych węglanów nie odsiarczają gazu.

Przypadek taki zachodzi w klasycznej metodzie Seabord'a, gdy gaz zawierający 40 moli dwutlenku węgla na 1 mol siarkowodoru myje się roztworem węglanu sodowego. Roztwór ten, stykając się z dwutlenkiem węgla, zamienia się prawie całkowicie na roztwór kwaśnego węglanu, a w gazie wylotowym znajduje się 40% począt-

kowej ilości siarkowodoru. Regenerację roztworu myjącego przeprowadza się przez przedmuchiwanie powietrzem, przy czym związki siarki odprowadza się do atmosfery lub też prowadzi pod kotły, gdzie spalają się one na dwutlenek siarki, wydzielany na zewnątrz.

Pewną modyfikacją metody z rudą darniową jest proces Ferrox, w którym medium odsiarczającym się zawiesina wodorotlenku żelazowego w roztworze alkalicznym. Regeneracja następuje przez przedmuchiwanie roztworu powietrzem. Wydzielająca się siarka elementarna zanieczyszczona jest siarczkami piroforycznymi, co uniemożliwia jej magazynowanie czy też suszenie. Siarka ta w stanie silnie zawilgoconym nadaje się wyłącznie jako materiał wsadowy do pieców spalających piryty.

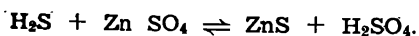
Podobnie pracuje metoda Thylox, w której medium odsiarczającym jest alkaliczny roztwór tlenku arsenu. Siarka pochodząca z tego procesu bywa zanieczyszczona związkami arsenu. Uwagi odnoszące się do spadku chłonności siarkowodoru w obecności dwutlenku węgla w procesie Seaboard'a słuszne są też dla procesów Ferrox i Thylox.

Stosowane do odsiarczania metody katalityczne, na przykład metoda Katasulf wymagają zużycia znacznej ilości ciepła. Ponadto, gdy medium odsiarczającym jest gaz do syntezy amoniaku, wprowadzenie do gazu dodatkowych ilości azotu, towarzyszącego tlenowi zmienia stosunek molowy wodoru do azotu zawartego w gazie, a w wypadku gazu do syntezy metanolu wprowadza azot jako czynnik inertny, obniżający wydajność syntezy na skutek zmiany ciśnień cząstkowych gazów czynnych.

Uprzednio do odsiarczania gazów, szczególnie zawierających duże ilości siarkowodoru proponowano użycie roztworów soli metali dwuwartościowych, jak siarczanów lub chlorków kadmu, cyny czy też antymonu (opis patentowy niemiecki nr 541 302), które odsiarczają gazy na zimno, przy czym wypada odpowiedni siarczek i powstaje w roztworze wolny kwas. Regeneracja następuje przez zagotowanie roztworu. Reakcja chemiczna przebiega wówczas ze strony prawej na lewą i uwalnia się stężony siarkowodór. Roztwór soli po ochłodzeniu zwraca się do odsiarczania. Sposób ten nie znalazł zastosowania w technice, tak ze względu na wymaganą periodyczność procesu, jak też i na powstawanie w trakcie przebiegu reakcji wolnego, dość stężonego kwasu, co stawia specjalne wymagania aparaturze odsiarczającej, a szczególnie urządzeniom regenerującym.

Sposób według wynalazku polega na związaniu siarkowodoru na związek cynku, przy czym nie dopuszcza się do wytworzenia wolnego kwasu siarkowego w roztworach odsiarczających.

Podstawową reakcją chemiczną sposobu według wynalazku jest reakcja pomiędzy siarkowodorem a siarczanem cynku:



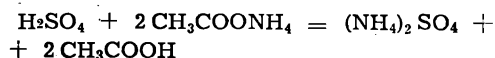
Roztwór odsiarczający wprowadza się w kontakt z oczyszczonym od zanieczyszczeń mechanicz-

nych gazem, zawierającym siarkowodór w znanym aparacie barbotażowym lub wieżowym, działającym periodycznie lub ciągle z dowolnie rozwiązany sposobem doprowadzenia i odprowadzenia cieczy i gazu, o dowolnym sposobie odbioru wytrąconego siarczku cynkowego. Siarczek cynkowy oddziela się od roztworu w zwykły sposób.

Reakcja pomiędzy siarkowodorem a siarczanem cynku jest odwracalna i kierunek jej zależy od pH środowiska, natomiast nie zależy od temperatury. Gdy pH wynosi poniżej 1,2 zachodzi ona ze strony prawej na lewą, gdy pH jest wyższe od 2,8 przebiega ze strony lewej na prawą.

Aby utrzymać wartość pH wyższą od 2,8 należy w sposób stały zobojętnić powstający kwas siarkowy.

Są dwa warianty przeprowadzenia zobojętnienia. Pierwszy z nich polega na sporządzeniu roztworu odsiarczającego, zawierającego siarczan cynkowy i sól amonową lotnego kwasu organicznego, zwłaszcza octan amonowy lub mrówczan amonowy. Kwas siarkowy reaguje wówczas na przykład z octanem amonowym według równania:

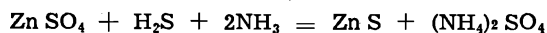


Siarczek cynku, rozpuszczający się w kwasach mineralnych nie rozpuszcza się w kwasach organicznych. Jeżeli dodaje się do roztworu soli amonowej w ilości stechiometrycznej, przeprowadzenie procesu odsiarczania nie wymaga kontroli analitycznej poza okresowym oznaczaniem stężenia cynku w roztworze oraz normalnie wykonywanych oznaczeń siarkowodoru w gazie za odsiarczalnikiem.

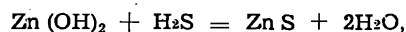
Sposób ten chociaż zapewnia pewien bezpieczny przedział pH dla wygodnej pracy, zużywa dość drogie chemikalia, to jest sole amonowe kwasów organicznych.

Roztwór odsiarczający po wyczerpaniu zeń jonu cynkowego można doprowadzić do takiego pH, aby umożliwić oddestylowanie kwasu octowego celem jego regeneracji oraz celem oczyszczenia siarczanu amonowego pozostałego w roztworze.

Drugi wariant sposobu według wynalazku polega na zobojętnianiu powstającego kwasu siarkowego w sposób ciągły amoniakiem w myśl reakcji:



Ten wariant wymaga bardziej dokładnej kontroli pH, tak aby wynosiło ono 6,5—7, przez stałe dozowanie gazowego amoniaku. Gdy wartość pH podniesie się powyżej 7,5, z roztworu wypada wodorotlenek cynku, co powoduje szybsze wyczerpanie roztworu. Wodorotlenek cynku wykazuje własności odsiarczające w myśl reakcji:



ale grudki tlenku cynku reagują wyłącznie powierzchniowo. Ponadto przy wysokich wartościach pH może nastąpić strata amoniaku.

Przy stosowaniu tego wariantu gdy stężenie kationu cynkowego spadnie poniżej 10% wyjściowego, do 5% siarkowodoru może się przebiec przez odsiarczalnik. Dlatego też można zestawić baterię

składającą się z dwu odsiarczalników, z których drugi pracuje jako bezpiecznik.

W wariantcie pierwszym stosuje się roztwór, zawierający 200 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i 50 g soli amonowej kwasu organicznego w litrze.

W wariantcie drugim stosuje się nasycony lub bliski nasyceniu roztwór $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny tam, gdzie gazy zawierają duże ilości dwutlenku węgla w stosunku do siarkowodoru, zaś ilości siarkowodoru są niewielkie. Odnacza się on poza ilościowym usunięciem siarkowodoru z gazów wysokim stopniem utylizacji produktów odsiarczania.

Siarczek cynkowy, powstający w wariantcie pierwszym, nie zawierający tlenku cynku można użyć jako wysokogatunkowy składnik litoponów.

Siarczek cynkowy z wariantu drugiego w zależności od jego białości oraz zawartości tlenku cynkowego można użyć do produkcji litoponów niższego gatunku, używanych jako wypełniacze do gumy, albo też rozpuścić w kwasie siarkowym, wykorzystując steżony siarkowódór do dalszej przeróbki chemicznej. Powstały w tym ostatnim przypadku roztwór siarczanu cynkowego można wprowadzić ponownie do aparatów odsiarczających. Roztwory siarczanu amonowego można albo zagęścić, albo też użyć wprost jako nawóz ciekły.

W wypadku, gdy w wariantcie drugim powstający kwas siarkowy zobojętnia się amoniakiem gazowym, a roztwór odsiarczający nieustannie zasila nasyconym roztworem siarczanu cynkowego, razem z osadem siarczku cynku wypadają mogą kryształki siarczanu amonowego. Wówczas po oddzieleniu osadu od roztworu można w zwykły sposób wyługować część rozpuszczalną, oddzielając ją od części nierozpuszczalnej i wykrystalizować osobno czysty siarczan amonu.

Przykład I. 200 gramów siedmiowodnego siarczanu cynkowego i 52,5 gramów octanu amonowego rozpuszczono w wodzie, uzyskując 1 litr roztworu. Roztwór ten umieszczono w dużej płuczk-

ce gazowej. Przepuszczono przez ten roztwór gaz zawierający 0,112% objętościowych siarkowodoru, co odpowiada 2,2 miligramom siarkowodoru w litrze. Stosunek molowy dwutlenku węgla do siarkowodoru w tym gazie wynosił 87,8.

Ogółem odsiarczono 11403 NI z tego gazu, po czym po przebiegu siarkowodoru stwierdzono całkowite wyczerpanie kationu cynkowego z roztworu, a pH roztworu wynosiło 4. Wyszuszony osad zawierał 99,5% siarczku cynkowego. Roztwór znad osadu poddano destylacji, uzyskując rozcieńczony kwas octowy oraz siarczan amonu o czystości 99%.

Przykład II. Sporządzono 1 litr nasyconego roztworu siarczanu cynkowego i umieszczono go w płuczce jak w przykładzie I. Płuczkę wstawiono do łaźni wodnej, temperaturę której utrzymywano w granicach 80 — 90°C. Przez płuczkę przepuszczono gaz o składzie jak w przykładzie I, stale dozując wodę amoniakalną oraz nieco wody destylowanej. pH utrzymywano stale na poziomie 6,8 — 7,1. Odsiarczono w sumie 11031 NI gazu, średni procent odsiarczania wynosił 97,8%, to znaczy że w gazie pozostało 15 części na milion siarkowodoru. Osad zawierał 14% tlenku cynkowego oraz resztę siarczku cynkowego, po wyprężeniu posiadał barwę żółtawą.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania siarkowodoru z mieszanin gazów metodą moką, przez strącanie w roztworze siarczku metalu dwuwartościowego, **znamienny tym**, że gaz wprowadza się w kontakt z roztworem siarczanu cynkowego, a wydzielający się w trakcie procesu wolny kwas siarkowy zobojętnia się solą amonową lotnego kwasu organicznego, zwłaszcza mrówczanem lub octanem, wprowadzoną do roztworu siarczanu cynkowego jednorazowo na początku procesu, albo też zobojętnianie prowadzi się przez ciągłe wprowadzanie do roztworu amoniaku gazowego lub wody amoniakalnej.