

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

78696

12g

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.11.1972 (P. 159089)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1975

Kl. 24g, 6/80
12g, 1/01

MKP F23j 15/00
B01j 1/00

Twórcy wynalazku: Edward Luc, Małgorzata Wójcik, Jan Bera

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy
Przemysłu Siarkowego „Siarkopol”,
Machów k/Tarnobrzega (Polska)

Sposób likwidacji tlenków siarki i związków fluoru w gazach kominowych wraz z jednoczesną utylizacją siarkowodoru w wodach złożowych

Zagadnienie likwidacji tlenków siarki i lotnych związków fluoru w gazach kominowych zakładów przetwórstwa siarki oraz likwidacja siarkowodoru w wodach złożowych kopalń siarki mają doniosłe znaczenie z uwagi na silnie toksyczny charakter tych gazów. W gazach kominowych zawartość tlenków siarki waha się w granicach 20–50 g/l m³, natomiast związków fluoru do 0,8 g/l m³, toteż duże niebezpieczeństwo znacznego zanieczyszczenia powietrza stwarzają zakłady kwasu siarkowego i zakłady produkujące nawozy sztuczne w oparciu o ten kwas.

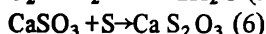
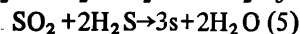
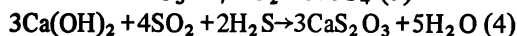
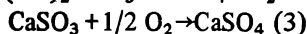
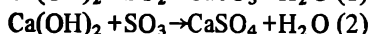
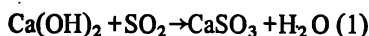
Duże zakłady produkujące 1000–2000 ton kwasu na dobę emitują do atmosfery do 6000 ton tlenków siarki rocznie. Jeszcze większe niebezpieczeństwo stwarzają wody złożowe z kopalni siarki. Zawierają one do 300 g siarkowodoru w 1 m³ wody. Woda taka musi być uzdatniona zanim zostanie wypuszczona do ścieków.

Przedmiotem wynalazku jest sposób równoczesnej likwidacji zarówno tlenków siarki i związków fluoru występujących w gazach kominowych, jak i uzdatnianie wód złożowych zawierających siarkowodór w granicach wyżej podanych. Sposób według wynalazku wykorzystuje znaczną część siarkowodoru zawartego w wodach złożowych i część tlenków siarki zawartych w gazach kominowych jako surowce do produkcji tiosiarczanów pierwiastków alkalicznych.

Na rys. 1 przedstawiono schemat technologiczny uzdatniania wód złożowych i likwidacji tlenków siarki z gazów kominowych. Sposób według wynalazku polega na zalkalizowaniu wód złożowych pochodzących z kopalni siarki za pomocą wodorotlenku wapniowego. Ilość dodanego wodorotlenku wapniowego jest uzależniona od ilości wód złożowych, ilości gazów kominowych i stężenia zawartych w nich tlenków siarki. Alkalizowanie wód złożowych odbywa się w punkcie 1 przed wejściem wód do osadnika 2.

Proces alkalizowania ma na celu z jednej strony podniesienie odczynu wód złożowych, z drugiej zaś przyspieszenie sedymentacji zawieszin występujących w wodach złożowych. Woda po zalkalizowaniu wpływa do odстойnika 2 i po sklarowaniu się przepływa do czerpni 3 skąd pobierana jest i podawana na wieżę desorpcyjną 4 wypełnioną pierścieniami Raschiga. Od dołu wieży desorpcyjnej wdmuchuje się w przeciwną stronę wody gazy kominowe 5.

Stosunek ilości gazów do ilości wody jest uzależniony od zawartości tlenków siarki w gazach z jednej strony i od zawartości siarkowodoru w wodach złożowych z drugiej strony. Woda po opuszczeniu wieży jest lekko kwaśna pH = 7 – 6,5. W trakcie zetknięcia się zalkalizowanych wód złożowych z gazami kominowymi zachodzą w wieży desorpcyjnej dwa główne procesy. Pierwszy z nich to reakcje między wodorotlenkiem wapniowym, tlenkami siarki i siarkowodorem:



Głównymi produktami tych reakcji jest siarczan wapniowy i tiosiarczan wapniowy. Ilościowy stosunek obu związków zależy od stopnia zalkalizowania wód złożowych przed wejściem do wieży desorpcyjnej.

Im wyższe pH wody wprowadzonej do wieży tym silniej przeważa reakcja 4 nad reakcją 1. Przy wysokim stopniu zalkalizowania wody, to jest pH ponad 11 woda po desorbpcji opuszczająca wieżę 4 zawiera praktycznie tylko CaS_2O_3 i CaSO_4 . Woda zupełnie jest pozbawiona siarkowodoru.

Drugim ważnym procesem zachodzącym w wieży desorpcyjnej jest desorpcja siarkowodoru. Ilość zdesorbowanego siarkowodoru do siarkowodoru, który wszedł w reakcję z Ca(OH)_2 i SO_2 jest również zależna od wyjściowego odczynu wody złożowej. Średnio 2/3 jonów S^{2-} i HS^{1-} zawartych w wodzie złożowej desorbuje się w postaci H_2S i uchodzi z wieży desorpcyjnej w punkcie 6.

Woda po desorbpcji siarkowodoru ma pH 7–6,5. Wpływa ona do mieszalnika 7, gdzie zostaje lekko zalkalizowana wodorotlenkiem wapiennym i następnie podawana na wieżę 8 w celu utleniania SO_3^{2-} i $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ za pomocą powietrza 9. Po przejściu przez wieżę 8 odpływa do kanału 10. Zdesorbowany siarkowodor jest podawany do neutralizatora 11, gdzie jest przerabiany na tiosiarczan sodu, względnie amonu.

P r z y k ł a d. Do wody złożowej zawierającej od 0–350 mg HS^- w 1 litrze wprowadza się Ca(OH)_2 w ilości 0–3 g na 1 litr wody. Sklarowaną wodę podaje się na wieżę desorpcyjną, do której wprowadza się w przeciwną stronę gazy kominowe zawierające 20–50 mg SO_2 w 1 litrze. Zdesorbowany siarkowodor wraz z częścią gazów kominowych wprowadza się do neutralizatora zawierającego roztwór wodorotlenku sodowego. Wodę po desorbpcji siarkowodoru zawierającą: 0–600 mg CaS_2O_3 i 0–300 mg CaSO_3 wprowadza się do wieży i przedmuchuje powietrzem. Zdesorbowany siarkowodor przerabia się w neutralizatorze na tiosiarczan.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób likwidacji tlenków siarki i związków fluoru w gazach kominowych wraz z jednoczesną utylizacją wód zawierających siarkowodor, znamienny tym, że do wody o odczynie kwaśnym lub obojętnym zawierającej siarkowodor lub jony wodosiarczkowe wprowadza się tlenek lub wodorotlenek wapniowy względnie substancje zawierające te alkalia i następnie wodę tę poddaje się w wieży desorpcyjnej, w przeciwną stronę działaniu gazów zawierających tlenki siarki względnie mieszaninę tlenków siarki i związków fluoru w takich ilościach, aby roztwór wodny wypływający z wieży desorpcyjnej miał odczyn poniżej pH 7.

2. Sposób likwidacji tlenków siarki i związków fluoru w gazach kominowych wraz z jednoczesną utylizacją wód zawierających siarkowodor, znamienny tym, że zdesorbowany siarkowodor wprowadza się łącznie z gazami zawierającymi tlenki siarki do roztworu wodorotlenku pierwiastków alkalicznych lub ziem alkalicznych lub wodorotlenku amonowego w celu przerobienia go na tiosiarczan lub siarczan odpowiedniego pierwiastka.

3. Urządzenie do likwidacji tlenków siarki i związków fluoru w gazach kominowych wraz z jednoczesną utylizacją wód zawierających siarkowodor, znamiennie tym, że składa się z reaktora do zalkalizowania wody zawierającej siarkowodor (1), odстойnika (2), wieży desorpcyjnej (4), reaktora do zalkalizowania wody poddesorpcyjnej (7), wieży do utleniania związków siarki (8) i neutralizatora (11).

