

C10 K 1/12



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42561

Kl. 26 d, 9/01

S. p. A. „Vetrocoke”

Turyn, Włochy

Sposób usuwania siarkowodoru samego lub łącznie z bezwodnikiem kwasu węglowego i z innymi gazami kwaśnymi z mieszanin gazowych

Patent trwa od dnia 30 czerwca 1956 r.

Pierwszeństwo: 30 czerwca 1955 r. dla zastrz. 1—5, 13 lutego 1956 r. dla zastrz. 6—22 (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania siarkowodoru samego lub równocześnie z bezwodnikiem kwasu węglowego lub innymi kwaśnymi gazami z zawierających je mieszanin gazowych.

Wiadomo, że przy obecnym stanie techniki liczne proponowane i stosowane sposoby usuwania siarkowodoru z mieszanin gazowych przez wypłukiwanie go za pomocą cieczy absorbujących nie rozwiązały jeszcze tego zagadnienia w sposób zadowalający, ponieważ absorpcja siarkowodoru nie jest nigdy całkowita i nie można jej przeprowadzać w podwyższonej temperaturze. Poza tym proces ten jest zakłócany lub nawet całkowicie zahamowany obecnością kwasu węglowego w poddawanych oczyszczaniu mieszaninach gazowych.

W niektórych sposobach bezwodnik kwasu węglowego absorbuje się równocześnie z siarkowodorem, co zwiększa zużycie ciepła koniecznego do regeneracji roztworu przy rów-

noczesnym rozcieńczaniu desorbowanego siarkowodoru. Inne sposoby jak np. tak zwany „Thylox” nie nadają się do stosowania, gdy stężenie bezwodnika kwasu węglowego przekracza 10 — 15%.

Sposób według wynalazku umożliwia całkowicie usuwanie samego siarkowodoru nawet w obecności bezwodnika kwasu węglowego przy stosunkowo znacznym stężeniu, lub usunięcie go równocześnie z dwutlenkiem węgla i innymi kwaśnymi gazami, w zwykłej lub podwyższonej temperaturze zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym jak i wyższym od atmosferycznego.

Sposób według wynalazku obejmuje fazę absorpcji, w której mieszaniny gazowe, zawierające siarkowodoru nawet w obecności bezwodnika kwasu węglowego traktuje się zasadowym roztworem, który zawiera jako substancje czynne niesiarkowe związki arsenu, a mianowicie arsenian potasowcowy i wolny bezwodnik kwa-

su arsenawego (arszennik), które reagują z siarkowodorem z wytworzeniem siarczku arsenawego (tioarsenin). Sposób według wynalazku obejmuje również fazę regeneracji, w której wyczerpany roztwór reaktywuje się, przekształcając siarczek arsenawy na bezwodnik arsenawy. Ilość bezwodnika arsenawego w fazie absorpcyjnej winna starczyć do przereagowania z całkowitą zawartością siarkowodoru w gazie.

Proces regeneracji wyczerpanego roztworu, prowadzi się metodami nadającymi się do przekształcenia siarczku arsenawego na bezwodnik arsenawy, według dwóch odmian, które zależą od postaci pod jaką chce się odzyskać absorbowaną siarkę.

Według pierwszej odmiany, w celu wydzielania się wyczerpanego roztworu siarczku arsenawego roztwór oziębia się lub obniża jego zasadowość, najkorzystniej działaniem bezwodnika kwasu węglowego (do tego celu może też być użyty bezwodnik kwasu węglowego obecny w mieszaninie gazów poddawanych oczyszczeniu) lub też obydwie te procesy stosuje się razem. Wydzielony siarczek arsenawy poddaje się prażeniu. Otrzymuje się bezwodnik kwasu arsenawego, który kieruje się do roztworu absorbującego, oraz bezwodnik kwasu siarkawego.

Według drugiej odmiany wyczerpany roztwór poddaje się szeregowi operacji, w których roztwór styka się zasadniczo z arsenianami, poczym roztwór zakwasza się, najkorzystniej działając na niego bezwodnikiem kwasu węglowego co powoduje, że siarczek arsenawy wyzwala siarkę elementarną i regeneruje w samym środowisku roztworu wolny bezwodnik kwasu arsenawego, tworząc w ten sposób cykl zamknięty.

Wiadomo, że związki arsenu stosowano też w procesie „Thylox”, lecz sposób ten opiera się na właściwościach siarkowych związków arsenu pięciowartościowego (oksytioarseniany i tioarseniany), podczas gdy sposób według wynalazku opiera się na właściwościach nie siarkowych związków arsenu, a szczególnie bezwodnika kwasu arsenawego.

Związki arsenu trójwartościowego działają w fazie absorpcyjnej w sposób znacznie aktywniejszy aniżeli związki arsenu pięciowartościowego. Usuwanie siarkowodoru z gazu zachodzi wtedy w sposób całkowity, nawet przy podwyższonej temperaturze i z bardzo dużą szybkością. W praktyce przemysłowej absorpcję prowadzi się w wieżach z wypełnieniem lub

wieżach z półkami lub też w aparatach, w których gaz belkocze krótko w cieczy.

Jako roztwory alkaliczne, w których rozpuszcza się bezwodnik arsenawy, a ogólnie mówiąc niesiarkowe związki arsenu, mogą być stosowane roztwory węglanów, fosforanów, arsenianów, boranów itp. metali alkalicznych i amonu lub fenolany, etanoloamina itd.

Zasadowość roztworów można zmieniać w szerokich granicach, przy czym reguluje się ją w stosunku do ciśnienia cząstkowego bezwodnika kwasu węglowego w gazie i względem funkcji zmiennej wybranej do regeneracji roztworu i warunków, w których ta regeneracja zachodzi.

Obecność arsenianu w roztworze absorpcyjnym, jak to później będzie wytłumaczone jest ważna, gdy w mieszaninie gazów poddawanych oczyszczaniu zawierających siarkowodór, obecny jest również bezwodnik kwasu węglowego, a szczególnie gdy z gazu równocześnie chce się usunąć bezwodnik kwasu węglowego, ponieważ arsenian reaguje z siarczkiem arsenu z wytworzeniem arseninu i oksytioarsenianu i zapobiega w obecności bezwodnika kwasu węglowego wytrącaniu się siarczku arsenu w fazie absorpcyjnej. A zatem ilość bezwodnika kwasu arsenawego w fazie absorpcyjnej, jak to już wyżej powiedziano, musi być wystarczająca do związania siarkowodoru w postaci siarczku arsenu i obejmować z jednej strony, ilość zawartą w roztworze wejściowym do fazy absorpcyjnej, a z drugiej strony tę, która się utworzy podczas absorpcji z arsenianu. Ilość ta będzie oznaczona poniżej określeniem „obecna w fazie absorpcyjnej”. Wskazane jest zatem stosować roztwory zawierające bezwodnik kwasu arsenawego w znacznym nadmiarze, co daje szybszą i pełniejszą absorpcję, przy czym nadmiar bezwodnika kwasu arsenawego służy również do korzystnego rozkładania tiosiarczczanu potasowcowego, ewentualnie utworzonego wskutek reakcji ubocznych. Szczególnie jest to pożądane, gdy sposób stosuje się do równoczesnego absorbowania siarkowodoru i bezwodnika kwasu węglowego.

Pierwsza odmiana regeneracji wyczerpanych roztworów opiera się na stwierdzeniu, że rozpuszczalność siarczku arsenu w roztworach zasadowych zmniejsza się z temperaturą

Stwierdzono następnie, że ten sam roztwór absorbujący nie nadaje się z jednakowym powodzeniem do stosowania w różnych warunkach działania. Stwierdzono na przykład, że roztwór węglanu sodowego, o stężeniu równym

0,75 g Na_2O na litr, zawierający bezwodnik kwasu arsenawego zastosowany do usuwania siarkowodoru pod ciśnieniem 12 atm. i w temperaturze 90°C z mieszaniny gazowej zawierającej 25% bezwodnika kwasu węglowego, wydziela przy ochłodzeniu siarczek arsenu, podczas gdy tego wydzielania nie stwierdza się już w przypadku, gdy stosuje się ten sam roztwór do usuwania siarkowodoru z gazu koksowniczego pod ciśnieniem atmosferycznym. Różne zachowanie się roztworu można wyjaśnić tym, że w pierwszym przypadku roztwór w stanie równowagi jest utworzony przez mieszaninę węglan — dwuwęglan, podczas gdy w drugim przypadku roztwór w stanie równowagi jest praktycznie utworzony przez sam węglan.

W praktyce przemysłowej wygodnym jest rozmaite stosowanie roztworów absorbujących zależnie od warunków, w których zachodzi absorpcja siarkowodoru.

W przypadku gdy mieszanina gazowa poddawana oczyszczaniu jest bogata w dwutlenek węgla lub znajduje się pod ciśnieniem, co powoduje, że podczas przemylwania istnieje znaczne ciśnienie cząstkowe bezwodnika kwasu węglowego, stosuje się roztwory o stosunkowo wysokich stopniach zasadowości, np. roztwory węglanu sodowego lub potasowego. W przypadku, zaś gdy mieszanina gazowa poddawana oczyszczaniu zawiera mało bezwodnika kwasu węglowego, lub gdy jego ciśnienie cząstkowe jest niewielkie, to wskazane jest stosowanie roztworu absorbującego o mniejszym stopniu zasadowości od węglanów zasadowych, a dokładniej mówiąc należy stosować roztwór, który rozpuszcza bezwodnik kwasu arsenawego, i który zawiera w różnych stosunkach obojętne i kwaśne sole metali alkalicznych, dodając ewentualnie związków organicznych lub nieorganicznych powodujących buforowanie pH.

Na przykład w przypadku oczyszczenia gazu koksowniczego, zawierającego około 1,8% CO_2 , pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze około 60°C , otrzymuje się doskonałe wyniki stosując jako ciecz absorbującą roztwór, zawierający około 20 części trzeciorzędowego fosforanu sodowego (Na_3PO_4) i 80 części drugorzędowego fosforanu sodowego (Na_2HPO_4) lub roztwór zawierający około 40 części trzeciorzędowego arsenianu sodowego (Na_3AsO_4) i 60 części drugorzędowego arsenianu sodowego (Na_2HAsO_4).

Według dalszych badań stwierdzono, że rozpuszczalność siarczku arsenu zmniejsza się

wraz z obniżeniem zasadowości stosowanych roztworów, wskutek czego można wydzielać siarczek arsenu nie przez oziębienie roztworu, lecz przez zmniejszenie jego zasadowości.

Najkorzystniejszy sposób zmniejszenia zasadowości roztworu polega na traktowaniu roztworu z absorpcji bezwodnikiem kwasu węglowego w stanie czystym lub rozcieńczonym innymi gazami za pomocą bełkotki, lub przez zetknięcie pod ciśnieniem lub bez ciśnienia. Działanie bezwodnika kwasu węglowego jest takie, że siarczek arsenu wytrąca się szybko całkowicie.

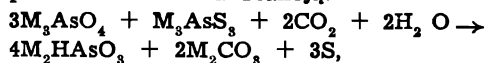
W przypadku, gdy stosuje się zasadowe roztwory soli amoniakalnych, pożądane zmniejszenie zasadowości otrzymać można usuwając z roztworu według znanych sposobów część amoniaku.

Traktowanie roztworu bezwodnikiem kwasu węglowego lub usuwanie z niego amoniaku, które określa się dalej jako „zakwaszanie”, pozwala wydzielić siarczek arsenu w stanie stałym bez konieczności ochładzania roztworu. A zatem faza absorpcyjna i faza regeneracji siarczku arsenu zachodzić mogą w tej samej temperaturze, co pozwala na uniknięcie zużycia ciepła do przeprowadzenia cyklu roboczego.

Gdy do zakwaszania stosuje się sam bezwodnik kwasu węglowego, który jest zawarty w mieszaninie gazowej, poddawanej oczyszczaniu, roztwór absorbujący należy utrzymywać w zetknięciu z mieszaniną poddawaną oczyszczaniu przez taki okres czasu, by poza absorpcją siarkowodoru nastąpiło również wydzielenie siarczku arsenu.

Druga odmiana stosowana do regenerowania wyczerpanego roztworu polega, jak już powiedziano, na stosowaniu poprzednio nieznaney reakcji, według której siarczek arsenu (tioarsenin) utworzony w fazie absorpcyjnej reaguje w fazie ciekłej z arsenianem zasadowym wskutek zmniejszenia stopnia zasadowości roztworu np. za pomocą bezwodnika kwasu węglowego.

Działanie bezwodnika kwasu węglowego przedstawić można reakcją:

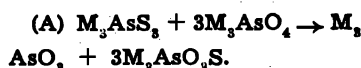


która oczywiście nie ogranicza wynalazku, a służy jedynie do wytłumaczenia zjawiska w celu wskazania, że działanie bezwodnika kwasu węglowego powoduje to, że siarczek arsenu (tioarsenin) zostaje zregenerowany do stanu bezwodnika kwasu arsenawego przy równoczesnym wydzieleniu siarki elementarnej i redukcji arsenianu na arsenin.

Przekształcenie za pomocą wskazanej wyżej reakcji arsenu pięciowartościowego na trójwartościowy, jest bardzo ważne, ponieważ ten ostatni jest znacznie aktywniejszy w procesie absorpcji siarkowodoru, a poza tym aktywuje on proces absorpcji bezwodnika kwasu węglowego w roztworach zasadowych roztworów.

W oparciu o dalsze doświadczenia wyjaśniono niektóre ważne szczegóły powyżej reakcji, którą można w celu łatwiejszej interpretacji rozdzielić na dwie części.

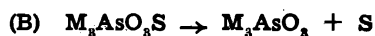
Stwierdzono przede wszystkim, że w chwili kiedy miesza się roztwór tioarseninu M_3AsS_3 z roztworem arsenianu M_3AsO_4 , zaczyna już zachodzić reakcja, której przebieg wzrasta w miarę upływu czasu oraz zwiększenia temperatury, a według której siarka przechodzi z tioarseninu M_3AsS_3 w arsenian M_3AsO_4 , regenerując arsenin i tworząc jednotioarsenian według reakcji typu:



Reakcja ta przekształca zasadniczo tylko tioarsenin na wolny bezwodnik kwasu arsenawego (arsenin); jest ona charakterystyczna dla procesu regeneracji. Poza tym siarka wiąże się w postaci jednotioarsenianu, który nie powoduje już wytrącania się siarczku arsenu, gdy zmniejsza się zasadowość roztworu. Fakt ten posiada praktyczne znaczenie, gdy sposób według wynalazku stosuje się do mieszanin zawierających dużo bezwodnika kwasu węglowego lub też do równoczesnej absorpcji bezwodnika kwasu węglowego i siarkowodoru.

Reakcja A, którą określa się dalej terminem „przetrawiania” wymaga pewnego okresu czasu, aby przebiec do końca, przy czym może ona być przyspieszona dodatkiem arsenianu I, jak już wspomniano, przez ogrzanie roztworu. Praktycznie stosuje się temperaturę 40 — 50°C.

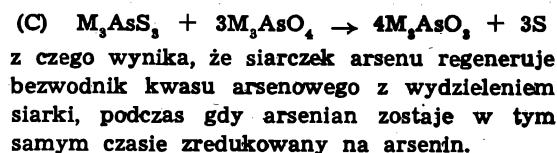
Gdy tylko reakcja A przebiegła do końca podczas traktowania bezwodnikiem kwasu węglowego roztworu tak „przetrawionego”, następuje wydzielenie się siarki i przekształcenie pięciowartościowego arsenu na trójwartościowy, według reakcji typu:



Zaobserwowano, że reakcja ta, którą zwie się „zakwaszaniem”, wymaga również pewnego okresu czasu by przebiec, jak również zauważono że działaniem bezwodnika kwasu węglowego nie można wydzielić z jednotioarsenianu

całej ilości siarki w postaci elementarnej. Ilość jednotioarsenianu, który pozostaje w roztworze zmniejsza się, gdy przedłuża się czas traktowania bezwodnikiem kwasu węglowego lub gdy zwiększa się jego ciśnienie, lub też gdy rozcieńcza się roztwór, albo gdy w jakimkolwiek sposób zmniejsza się pH roztworu.

Zmiany zachodzące dzięki reakcjom A i B można przedstawić następującym równaniem:



Poza stosowaniem do zakwaszania bezwodnika kwasu węglowego, zakwaszenie to można przeprowadzić w inny sposób np. przez usuwanie amoniaku z roztworów utworzonych z soli amonowych lub też utleniając zasadowy arsenin, który przekształcając się na arsenian dający się mniej hydrolizować, obniża pH roztworu.

Te zmiany zachodzą również w przypadku gdy zasadowość roztworu jest już dostatecznie słaba z początku, to jest gdy wartość pH wynosi 6,6 — 7,6. Wytrącenie siarki elementarnej zachodzi wówczas równolegle do dodawania do roztworu siarczku arsenawego, bezpośrednio lub po reakcji z siarkowodorem i bezwodnikiem arsenawym zawartym w roztworze.

Z powyższego wynika, że zużywa się ilość arsenianu stechiometrycznie równoważną do ilości siarczku (tioarseninu), pochodzącego z absorpcji lub równoważną do ilości absorbowanego siarkowodoru i zamienionego na siarkę elementarną. Koniecznym jest zatem, by zużyty arsenian mógł być zregenerowany przez ponowne utlenienie utworzonego arseninu. W tym celu wystarczy utleniać część lub całość roztworu absorbującego za pomocą znanych w technice metod, na przykład za pomocą powietrza lub innych gazów zawierających tlen. Traktowanie za pomocą powietrza jest korzystne, ponieważ pozwala eliminować równocześnie z roztworu zaabsorbowany bezwodnik kwasu węglowego.

By przyspieszyć utlenienie, można stosować też liczne katalizatory, np. katalizatory w stanie stałym, znane już w technice. Można je używać w znacznej ilości, ponieważ utlenianie i zakwaszanie stanowią dwa oddzielne procesy, przy czym nie napotyka się na przeszkody istniejące przy innych sposobach, w których traci się katalizator, ponieważ przechodzi jako zanieczyszczenie do siarki.

Dzięki znacznej zasadowości roztworu i jego odpowiedniemu stężeniu wolnego bezwodnika kwasu arsenawego ewentualnie utworzony tiosiarczan rozkłada się przy tworzeniu jednotiosarsenianu, dającego się zużytkować w reakcji B i siarczynu, który przekształca się następnie w siarczan i który jest łatwo wyeliminować z roztworu przez krystalizację.

Rozkład tiosiarczanu zwiększa się w miarę upływu czasu i jest przyspieszany przez zwiększenie stężenia wolnego bezwodnika kwasu arsenawego, przez zwiększenie stężenia alkaliów a szczególnie przez podwyższenie temperatury. Tiosiarczanu nie kumuluje się w roztworze, lecz rozkłada się go i w tym celu ogrzewa się część lub całą ilość alkalicznego roztworu, który zawiera wolny bezwodnik kwasu arsenawego, najlepiej aż do temperatury wrzenia i utrzymując roztwór w tej temperaturze dość długo w celu całkowitego rozłożenia tiosiarczanu. Należy jednakże zaznaczyć, że to traktowanie roztworu staje się zbędne, gdy jak to będzie dalej omówione, zastosowanie sposobu obejmuje już przeprowadzenie wrzenia w celu odpędzenia bezwodnika kwasu węglowego, jak w przypadku równoczesnego absorbowania siarkowodoru i bezwodnika kwasu węglowego.

Stwierdzono, że stopień rozkładu tiosiarczanu zwiększa się jeszcze, gdy dzięki ciśnieniu osiąga się temperatury wyższe od normalnej temperatury wrzenia roztworu.

Po powyższym wyjaśnieniu natury reakcji stanowiących podstawę drugiej odmiany regeneracji, poniżej przedstawiono sposób jej urzeczywistnienia.

Fazę absorpcyjną siarkowodoru prowadzi się w analogiczny sposób jak poprzednio opisany. Zasadowość roztworu winna być dostatecznie wysoka, by nie zachodziło wytrącanie się siarki ani siarczku arsenu, czemu można zapobiec dodając do roztworu arsenianu.

Roztwory wspomnianego typu są korzystniejsze, ponieważ wytrącenie siarki lub siarczku arsenu w fazie absorpcyjnej powodują zapchanie i przeszkadzają przepływowi gazu, lecz w niektórych szczególnych przypadkach, które napotyka się w praktyce, korzystniejszym może być stosowanie roztworu, którego zasadowość jest już dostatecznie niska przy reakcji wyjściowej, to znaczy w granicach wartości pH wskazanej powyżej, gdy roztwór ten posiada właściwość wyzwalać siarkę i regenerowania bezwodnika kwasu arsenawego w miarę gdy absorbuje siarkowódór.

Wyczerpany roztwór zawierający siarczek arsenu (tioarsenin) i arsenian wyprowadza się z urządzenia, w którym zachodziła absorpcja i wprowadza się do drugiego urządzenia, w którym zachodzi „przetrawianie”, proces zaleca się prowadzić w temperaturze 40 — 50° w obecności nadmiaru arsenianu.

Po zakończeniu procesu przetwarzania, roztwór przesyła się do trzeciego urządzenia, w którym roztwór zakwasza się najkorzystniej bezwodnikiem kwasu węglowego. Równocześnie następuje wydzielanie się siarki elementarnej. Stosowanie bezwodnika kwasu węglowego w stanie rozcieńczonym, np. w gazach spalinowych, wystarczy do wydzielenia siarki i regeneracji roztworu. Gdy proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, szczególnie w przypadku stosowania rozcieńczonego bezwodnika kwasu węglowego, korzystnie jest stosować roztwory o ograniczonej zasadowości i bardziej rozcieńczone w tym celu, ażeby zwiększyć stopień regeneracji siarki. W przypadku, gdy proces prowadzi się pod ciśnieniem, a szczególnie za pomocą stężonego bezwodnika kwasu węglowego uzyskuje się tę korzyść, że ilość uzyskiwanej siarki na jednostkę roztworu zwiększa się, co pociąga za sobą zmniejszenie ilości roztworu wprowadzanego do procesu i aparatury potrzebnej do przeprowadzania sposobu tak, że bardzo często korzystniej jest ze względów ekonomicznych stosować zwiększone ciśnienie nawet w przypadku, gdy bezwodnik kwasu węglowego znajduje się w stanie rozcieńczonym. Siarka wydziela się bardzo łatwo z roztworu, nawet przez zwykłe dekantowanie, co ułatwia odsączenie jej i odwirowanie.

Zregenerowany roztwór poddaje się następnie utlenianiu w celu regeneracji arsenianu użytego w poprzednich stadiach procesu (działanie utleniania).

Podczas utleniania przemiana arseninu na arsenian zachodzi, jak to już opisano poprzednio przy równoczesnym zmniejszeniu się zasadowości, a zatem w roztworach słabo alkalicznych następuje wydzielanie się siarki.

W celu przywrócenia roztworowi stopnia zasadowości do wartości koniecznej do absorpcji można również wyprzeć absorbowany bezwodnik kwasu węglowego (wypieranie bezwodnika kwasu węglowego). Obydwa te działania zachodzą równocześnie w czwartym urządzeniu, w którym roztwór jest traktowany powietrzem lub innymi gazami zawierającymi powietrze lub za pomocą tlenu.

Roztwór powraca następnie do fazy absorpcji w pierwszym urządzeniu.

Wyżej omówione działania mogą być też przeprowadzone w odmiernej kolejności.

W wielu przypadkach w praktyce, stężenie bezwodnika kwasu węglowego w mieszaninie gazowej jest dostatecznie wysokie by nastąpiła regeneracja roztworu i wydzielenie siarki podczas fazy absorpcyjnej, gdy roztwór absorbujący utrzymuje się dostatecznie długo w obecności poddawanej oczyszczaniu mieszaninie gazowej.

W przypadku poddawanych oczyszczeniu mieszanin gazowych, zawierających tlen, jak na przykład powietrza zanieczyszczonego siarkowodorem, proces utleniania można przeprowadzić w całości lub w części w samym urządzeniu absorbującym.

Jako roztwór absorbujący można też stosować roztwór soli amonowych. W tym przypadku w celu zakwaszenia roztworu usuwa się z niego amoniak i ponownie wprowadza do obiegu, gdy zachodzi faza absorpcyjna.

Praktyczne zastosowanie sposobu według wynalazku do równoczesnej absorpcji siarkowodoru i bezwodnika kwasu węglowego zawartych w mieszaninie gazowej znajdującej się pod ciśnieniem, ilustruje schemat według fig. 1 przedstawionej przykładowo dla procesu w którym stosuje się gaz pod ciśnieniem.

Mieszaninę gazową poddawaną oczyszczaniu, wprowadza się pod ciśnieniem przewodem 1 do wieży płuczkowej 2, z której mieszanina wychodzi rurą 3, oczyszczona z siarkowodoru i bezwodnika kwasu węglowego, po przemyciu jej przez roztwór absorbujący wprowadzony do wieży 2 przewodem 4. W tej wieży 2, poza fazą absorpcji, zachodzi też częściowe działanie „przetrawiania”.

Wyczerpany roztwór odprowadza się dnem wieży 2, przechodzi on przez przewód 5, a po ogrzaniu w wymienniku ciepła 6 za pomocą odpowiedniego czynnika ogrzewającego roztwór wpływa do pojemnika 7, w którym zachodzi wydzielanie się w stanie czystym części zaabsorbowanego bezwodnika kwasu węglowego, który odprowadza się na zewnątrz urządzenia przewodem 8. Między innymi w pojemniku 7, ze względu na stosunkowo podwyższoną temperaturę wynoszącą około 50° — 90°C ma się pewność, że reakcja przetrawiania kończy się.

Z pojemnika 7 roztwór przepływa pod własnym ciężarem przez rurę 9, do wieży regeneracyjnej 10, gdzie zachodzi wypieranie bezwodnika kwasu węglowego i utlenianie. Bez-

wodnik kwasu węglowego zawarty w roztworze zostaje wyparty prądem powietrza, jak to jest ogólnie znane. Powietrze zasysane wentylatorem 11 ogrzane i nawilżone w wieży 12 za pomocą ciepłej wody przechodzi poprzez przewód 13 do wieży regeneracyjnej 10, z której wypływa rurą 14 zmieszane z bezwodnikiem kwasu węglowego i w stanie ciepłym do wieżyczki 15, przy czym ciepło jego odzyskuje się za pomocą prądu zimnej wody i w końcu wypuszcza się w atmosferę rurą 16. Woda potrzebna do odzyskania ciepła w wieżyczce 15 i do ogrzania w wieży 12 obiega przewodami 17 i 18, dzięki działaniu pompy 19.

Proces wypierania bezwodnika kwasu węglowego, utleniania arseninu na arsenian, który to proces przebiega w wieży regeneracyjnej 10 przeprowadza się zawsze za pomocą powietrza. W roztworze nie powstaje przy tym tiosiarczan w stopniu godnym uwagi, ponieważ dzięki przestrzawianiu, które nastąpiło w pojemniku 7 siarka przechodzi z tioarseninu na jednotiarsenian.

Roztwór zregenerowany za pomocą bezwodnika kwasu węglowego i utleniony w pożądanym stopniu, zostaje zasysany przewodem 20 za pomocą pompy 21 i ponownie wprowadzony pod ciśnieniem, rurą 4 do głowicy wieży 2.

Do regeneracji siarkowego związku arsenu pobiera się część roztworu rurą 22 i przesyła pod ciśnieniem do pojemnika 23, w którym dokonuje się ewentualnie zakończenie reakcji „przetrawiania” między tioarseninem i arsenianem, znajdującymi się w roztworze. Produkty reakcji przeprowadza się następnie przewodem 24 do pojemnika 25 znajdującego się również pod ciśnieniem. Tutaj zachodzi działanie „zakwaszania” dzięki bezwodnikowi kwasu węglowego z równoczesnym wydzieleniem siarki, którą wyciąga się przewodem 26. W celu ułatwienia przebiegu reakcji „zakwaszania” można też rozcieńczać roztwór wodą wprowadzaną przewodem 32. W tym przypadku opisano tutaj dwie metody właściwego użytkowania bezpośredniego i pośredniego bezwodnika kwasu węglowego, zawartego w samym gazie podawanym oczyszczaniu podczas działania zakwaszania (pojemnik 25).

Według metody bezpośredniej część gazu surowego odprowadza się z przewodu 1 i wprowadza stale pod ciśnieniem poprzez przewód 27 do zbiornika 25, gdzie roztwór pozostaje dostatecznie długo by zostać całkowicie nasycony dwutlenkiem węgla, przy czym gaz powraca

następnie rurą 28 do przewodu 1 u wejścia wieży płuczkowej 2.

Według metody pośredniej bezwodnik kwasu węglowego, który wydziela się w stanie czystym z pojemnika 7, jest pobierany przewodem 8 i doprowadzany rurą 29 do sprężarki 30, która wprowadza go rurą 31, przy pożądanym ciśnieniu, do zbiornika zakwaszania 25. Nadmiar bezwodnika węglowego jest odprowadzany przewodem 34.

Roztwór ze zbiornika 25 wprowadza się przewodem 33 do przewodu 5, którym kierowany jest równocześnie z pozostałym roztworem opisanego procesu wydzielania bezwodnika węglowego i utleniania, podczas gdy siarkę wydziela się i odprowadza poprzez zawór 26.

Dla zilustrowania sposobu według wynalazku, podano poniżej kilka przykładów zastosowania wynalazku z danymi liczbowymi:

Przykład I. Gaz koksowniczy, zawierający 6,8 g H_2S/m^3 , przemywa się za pomocą roztworu absorbującego, posiadającego w stanie równowagi następujący skład: fosforanu trójsodowego (Na_3PO_4) 56 kg/ m^3 , arseninu sodowego wyrażonego jako As_2O_3 47,5 kg/ m^3 , związków siarkowych arsenowych wyrażonych jako As_2O_3 2,5 kg/ m^3 . Absorpcję przeprowadza się w wieży wypełnionej, w której panuje średnia temperatura 55°C przy stosunku cieczy do gazu 1 : 400; gaz po przejściu przez wieżę jest całkowicie pozbawiony H_2S . Roztwór, który przy wyjściu z wieży absorpcyjnej zawiera 42,3 kg/ m^3 As_2O_3 w postaci arseninu i 7,7 kg/ m^3 w postaci związków siarkowych oziębia się do temperatury 28°C, i 6,5 kg/ m^3 As_2S_3 . Po przefiltrowaniu wytrąconego siarczku klarowny roztwór zawiera w stanie rozpuszczonym 44,8 kg/ m^3 As_2O_3 / 42,3 kg/ m^3 w postaci arseninu, a 2,5 kg/ m^3 w postaci związków siarki) do tego roztworu przed odprowadzeniem go do absorpcji dodaje się 5,2 kg/ m^3 As_2O_3 , by przywrócić zawartość pierwotną. Wydzielony siarczek arsenu praży się, przy czym powstaje SO_2 i odzyskuje się bezwodnik arsenawy, który służy jako dodatek do roztworu absorbującego.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tym, że stosuje się roztwór zasadowy, w którym rozpuszcza się bezwodnik arsenawy, składający się z 15 kg/ m^3 arsenianu trójsodowego i 27 kg/ m^3 arsenianu dwusodowego Na_2HAsO_4 . Cykl przechodzi przez te same fazy jak w przykładzie 1 z tymi samymi wynikami i przy tych samych przemianach As_2O_3 w postaci arseninu i w postaci związku siarkowego.

Przykład III. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I. Siarczek arsenu wytrąca się z roztworu pochodzącego z absorpcji przez oziębienie do temperatury 28°C i przez równoczesne traktowanie za pomocą bezwodnika kwasu węglowego pod ciśnieniem atmosferycznym. Roztwór z początku absorpcji zawiera 50 kg/ m^3 As_2O_3 całkowicie w postaci arseninu. Po wyjściu z absorpcji pozostaje 42,3 kg/ m^3 w postaci arseninu, podczas gdy 7,7 kg/ m^3 są związane w postaci związków siarkowych. Traktowanie za pomocą CO_2 powoduje wytrącenie praktycznie wszystkich związków siarkowych (9,6 kg/ m^3 As_2S_3). Roztwór doprowadza się ponownie do fazy absorpcji przy dodatku 7,7 kg/ m^3 As_2O_3 pochodzącego z prażenia siarczku. Całkowite oddzielenie siarczku arsenu zawartego w roztworze otrzymanym działaniem bezwodnika kwasu węglowego pozwala zwiększyć stosunek między cieczą a gazem do 1 : 500.

Przykład IV. Gaz pod ciśnieniem 5 atm., zawierający 20% CO_2 i 24,2 g H_2S/m^3 w odniesieniu do normalnego ciśnienia przemywa się przy stosunku ciecz/gaz = 1 : 950 za pomocą roztworu, który w stanie równowagi przy rozpoczęciu absorpcji wykazuje następujące dane: zasadowość dająca się mianować przy metyloranżu $K_2O = 100$ g/l

związki arsenu trójwartościowego nie zawierające siarki	$As_2O_3 = 40$ „
związki arsenu pięciwartościowego w postaci arsenianu i monotioarsenianu	$As_2O_5 = 81$ „
siarka w postaci monotioarsenianu	$S = 7,2$ „

Roztwór, po absorpcji w którym zawartość siarki wzrosła do 28,9 g/l zostaje skierowany do urządzenia, w którym następuje przetrawianie, a następnie traktuje się go CO_2 pod ciśnieniem 4 atm. tak, że siarka wytrąca się w stanie elementarnym w ilości 21,7 kg/ m^3 traktowanego roztworu. Roztwór zakwaszony wykazuje w analizie następujące dane: zasadowość dającą się mianować w obecności metyloranżu $K_2O = 131,9$ g/l

związki arsenu trójwartościowego niesiarkowany	$As_2O_3 = 107,2$ „
związki arsenu pięciwartościowego w postaci arsenianu i monotioarsenianu	$As_2O_5 = 13,8$ „
siarka w postaci monotioarsenianu	$S = 7,2$ „

i poddaje się traktowaniu powietrzem w celu ponownego utleniania arseninu na arsenian

(równoważnik 67,2 g/l As_2O_3), który utworzył się podczas zakwaszania. Równocześnie powietrze wypiera bezwodnik kwasu węglowego wobec czego roztwór zostaje i doprowadzony z powrotem do stanu pierwotnego tak, że może on znowu służyć do absorpcji.

Przykład V. Do urządzenia doprowadza się 4000 m³/godz. gazu koksowniczego, (obliczone w stosunku do ciśnienia normalnego) zawierającego pod ciśnieniem normalnym 3,6 g/m³ H_2S i przemywa go pod ciśnieniem atmosferycznym 8 m³/godz. roztworu uzyskanego z węglanu sodowego, bezwodnika kwasu arsenawego i arsenianu sodowego, który w stanie równowagi przed rozpoczęciem absorpcji wykazywał w analizie następujące dane:

zasadowość dającą się mianować przy metyloranżu $Na_2O = 9$ g/l

związki arsenu trójwartościowego nie zawierające siarki $As_2O_3 = 35$ „

związki arsenu pięciwartościowego w postaci arsenianu i monotioarsenianu $As_2O_5 = 32$ „

siarka w postaci monotioarsenianu $S = 3,5$ „

Po wyjściu z wieży absorpcyjnej roztwór zawierał 5,3 g/l siarki i przebył również już w większej części reakcję przetrawiania, którą doprowadza się do końca w osobnym zbiorniku; dalsze traktowanie za pomocą CO_2 w ilości 20% pod ciśnieniem atmosferycznym powoduje wytrącenie 14,4 kg/godz. siarki elementarnej, przy czym skład roztworu wykazuje następujące dane:

zasadowość dającą się mianować przy metyloranżu $Na_2O = 10,75$ g/l

związki arsenu trójwartościowego nie zawierające siarki $As_2O_3 = 40,7$ „

związki arsenu pięciwartościowego w postaci arsenianu

i monotioarsenianu $As_2O_5 = 25,3$ „

siarka w postaci monotioarsenianu $S = 3,5$ „

Roztwór traktuje się następnie powietrzem w celu ponownego utlenienia arseninu na arsenian przy równoczesnym wyparciu CO_2 związanego podczas zakwaszania a roztwór stosuje się ponownie do absorpcji.

Przykład VI. Do instalacji jaką przedstawiono schematycznie na fig. 1, doprowadza się 10.000 m³/godz., obliczonych w stosunku do ciśnienia normalnego, gazu konwertowanego, zawierającego 30% CO_2 i 0,5 g/m³ H_2S pod

ciśnieniem normalnym i przemywa się go pod ciśnieniem 12 atm. w wieży 2. za pomocą 100 m³/godz. roztworu, który w stanie równowagi zawiera węglan i dwuwęglan potasu, arsenin, arsenian i monotioarsenian potasu w takich proporcjach, że analiza wykazuje:

zasadowość dającą się mianować przy metyloranżu $K_2O = 180$ g/l

związki arsenu trójwartościowego w postaci arsenianu i monotioarsenianu $As_2O_3 = 140$ „

związki arsenu pięciwartościowego arsenianu i monotioarsenianu $As_2O_5 = 60$ „

siarkę w postaci monotioarsenianu $S = 14,1$ „

Po wyjściu z wieży 2 gaz zawiera jeszcze 0,15% CO_2 i jest całkowicie wolny od H_2S . Każdy m³ roztworu związał 30 m³ CO_2 (obliczonych względem ciśnienia normalnego) i 50 g H_2S .

Roztwór wyczerpany wychodzący z wieży 2, którego zawartość siarki wynosiła 14,147 g/l, rozdziela się na dwie części, z których jedną w ilości 5 m³/godz. poddaje się zakwaszaniu i regeneracji siarki, podczas gdy drugą część w ilości 95 m³/godz. odprowadza się do regeneracji CO_2 .

5 m³/godz. roztworu wprowadza się do pojemnika 23, gdzie dochodzi do końca reakcja „przetrawiania” rozpoczęta już podczas samej fazy absorpcyjnej, następnie przesyła się go do pojemnika 25, gdzie po rozcieńczeniu wodą aż do stężenia K_2O około 140 g/l doprowadza się do niego część gazu, poddawanego oczyszczaniu i pobieranego z przewodu 1, co równa się zastosowaniu czystego CO_2 pod bezwzględnym ciśnieniem 3,9 atm. W 5 m³/godz. roztworu tak zakwaszonego (nie biorąc pod uwagę rozcieńczenia, w celu ułatwienia wyjaśnienia) redukuje się stężenie siarki w roztworze z 14,147 g/l do 13,2 g/l przy odpowiednim wytrącaniu 0,941 g/l siarki elementarnej a zatem 4,7 kg/l co odpowiada 5 kg/godz. H_2S wprowadzonego przez gaz.

Biorąc pod uwagę małą zawartość siarki, którą należy wytrącić (0,94 g/l) działanie „zakwaszania” jest bardzo szybkie. Po wydzieleniu siarki zbiera się 5 m³/godz. roztworu, oprócz wody rozcieńczającej, do pozostałego roztworu 95 m³/godz. i całość przesyła się do traktowania usuwającego CO_2 .

Roztwór po ogrzaniu do temperatury około 85°C w wymienniku 6, dochodzi do pojemnika 7, gdzie kończy się „przetrawianie” i gdzie około 40% CO₂ pobranego w fazie absorpcyjnej w działaniu „zakwaszającym” wyzwała się w stanie czystym wskutek rozprężenia i uchodzi na zewnątrz przewodem 8.

Roztwór wprowadza się następnie do wieży 10, gdzie w sposób przedstawiony poprzednio w opisie, prowadzi się wypieranie bezwodnika kwasu węglowego i utlenianie arseninu z równoczesnym wytworzeniem arsenianu w ilości odpowiadającej 14,6 kg/godz. As₂O₃, co odpowiada ilości pobranej dla wydzielienia siarki. Roztwór tak oczyszczony z CO₂ i siarki, wzbogacony w arsenian i ponownie zagęszczony, przedstawia skład wyżej wskazany, przy czym roztwór odprowadza się do absorpcji.

Przykład VII. Gaz zawierający 4,7 m/m³ H₂S (obliczone pod ciśnieniem normalnym) przemywa się pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 60—70°C roztworem zawierającym według analizy 22,4 g/l Na₂O dającego się miareczkować wobec metyloranżu, 32,3 g/l As₂O₃ w postaci związków arsenu trójwartościowego, 81,2 g/l As₂O₃ w postaci monotioarsenianu i arsenianu, 15,4 g/l siarki w postaci monotioarsenianu, przy czym pH wynosi 7,6. Podczas absorpcji siarkowodoru zaczyna się już wydzielanie siarki elementarnej, a dalsze wydzielanie w odpowiednim pojemniku utrzymuje się ciągle przy współdziałaniu czynników zewnętrznych; na każdy m³ roztworu wytrąca się w ten sposób 2 kg siarki, którą wydziela się, następnie roztwór doprowadza się do stanu gotowego do absorpcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania siarkowodoru samego lub łącznie z bezwodnikiem kwasu węglowego i z innymi gazami kwaśnymi z mieszanin gazowych, które je zawierają za pomocą przemycania ich zasadowymi roztworami zawierającymi związki arsenu, znamieny tym, że mieszaninę gazową traktuje się w fazie absorpcji roztworem zasadowym, który w normalnych warunkach pracy zawiera jako substancje czynne niesiarkowe związki arsenu i zasadniczo wolny bezwodnik kwasu arsenawego, reagujące z siarkowodorem z wytworzeniem siarczku arsenawego, a następnie w fazie regeneracji reaktywuje się wyczerpany roztwór, przekształcając siarczek arsenawy na bezwodnik kwasu arsenawego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że ilość bezwodnika kwasu arsenawego obecna w fazie absorpcji wystarczy co najmniej na związanie siarkowodoru w postaci siarczku arsenawego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że roztwór absorpcyjny zawiera zasadowy arsenian.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że fazę absorpcji prowadzi się w podwyższonej temperaturze.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że w fazie regeneracji wydziela się siarczek arsenu w stanie stałym, a następnie praży go w celu uzyskania bezwodnika kwasu siarkawego i bezwodnika kwasu arsenawego, przy czym ten ostatni rozpuszcza się w roztworze fazy absorpcyjnej w celu ponownego wprowadzenia do obiegu.
6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że wydzielanie siarczku arsenu w stanie stałym prowadzi się przez oziębienie.
7. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że wydzielanie siarczku arsenu w stanie stałym prowadzi się przez zakwaszenie.
8. Sposób według zastrz. 5 i 7, znamieny tym, że zakwaszenie prowadzi się za pomocą bezwodnika kwasu węglowego.
9. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że stosuje się bezwodnik kwasu węglowego pochodzący z mieszaniny gazowej poddawanej oczyszczaniu.
10. Sposób według zastrz. 5 i 7, znamieny tym, że roztwór zasadowy stosowany w fazie absorpcji jest utworzony z soli amonowych.
11. Sposób według zastrz. 1—10, znamieny tym, że roztwór stosowany w fazie absorpcji posiada zasadowość wystarczającą zaledwie do utrzymania w roztworze siarczku arsenu, który się tworzy.
12. Sposób według zastrz. 1—11, znamieny tym, że zasadowość roztworu do absorpcji reguluje się obecnością mieszanin soli obojętnych i kwaśnych kwasu węglowego, kwasu fosforowego lub kwasu arsenowego z dodatkiem substancji organicznych i nieorganicznych buforujących pH.
13. Odmiana sposobu według zastrz. 1—4, znamienna tym, że roztwór poddawany regeneracji poddaje się tak zwanemu „przetrawianiu”, którym roztwór zawierający utworzony przez absorpcję siarczek arsenu

- utrzymuje się w zetknięciu z zasadowym arsenianem przez dostatecznie długi czas, by siarczek przekształcił się w bezwodnik arsenawy a arsenian w monioarsenian, po czym roztwór poddaje się przez czas dostatecznie długi tak zwanemu „zakwaszaniu” w celu zmniejszenia zasadowości, wydzielania siarki i przekształcenia monioarsenianu na bezwodnik kwasu arsenawego oraz utlenianiu, w celu odtworzenia zużytej ilości arsenianu w poprzednich działaniach i w końcu odpędza się bezwodnik węglowy i roztwór doprowadza się do warunków zasadowości koniecznych do fazy absorpcji.
14. Sposób według zastrz. 13, znamieny tym, że przetrawienie prowadzi się w podwyższonej temperaturze.
 15. Sposób według zastrz. 13 i 14, znamieny tym, że zakwaszenie prowadzi się za pomocą bezwodnika kwasu węglowego.
 16. Sposób według zastrz. 13—15, znamieny tym, że do zakwaszania stosuje się bezwodnik kwasu węglowego pochodzący z mieszaniny gazowej poddawanej oczyszczaniu.
 17. Sposób według zastrz. 13—16, znamieny tym, że traktowanie bezwodnikiem kwasu węglowego prowadzi się pod ciśnieniem.
 18. Sposób według zastrz. 13, znamieny tym, że zasadowy roztwór stosowany w fazie absorpcji jest utworzony z soli amonowych.
 19. Sposób według zastrz. 13, znamieny tym, że przed utlenianiem z roztworu usuwa się bezwodnik kwasu węglowego.
 20. Sposób według zastrz. 13, znamieny tym, że proces utleniania i proces wydzielania bezwodnika kwasu węglowego prowadzi się w jednej operacji.
 21. Sposób według zastrz. 13, znamieny tym, że proces zakwaszania i utleniania prowadzi się równocześnie.
 22. Sposób według zastrz. 1—21, znamieny tym, że roztwór zasadowy zawierający wolny bezwodnik kwasu arsenawego i tiosiarczany ogrzewa się do temperatury nawet wyższej aniżeli temperatura wrzenia przez czas dostatecznie długi, by osiągnąć rozkład tiosiarczanowy.

S. p. A. „VETROCOKE”

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

Fig. 1

