



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 960127

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 09.12.80 (21) 3214497/23-26

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.09.82. Бюллетень № 35

Дата опубликования описания 23.09.82

(51) М. Кл.³

С 10 К 1/08

(53) УДК 66.074.
.39(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В. В. Марков, Л. О. Соколик, В. М. Петропольская,
В. И. Меликенцова, Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина,
М. З. Гуревич, П. М. Черниченко, В. И. Татарко,
А. С. Моралин и В. В. Грабко

(71) Заявитель

Украинский научно-исследовательский углехимический
институт

ВСЕСОЮЗНАЯ

13

ПАТЕНТНО-
ТЕХНИЧЕСКАЯ

13

БИБЛИОТЕКА

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ КОКСОВОГО ГАЗА ОТ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА

Изобретение относится к очистке коксового газа от цианистого водорода и может быть использовано в коксохимической, коксгазовой промышленности и в других отраслях народного хозяйства.

Известны способы извлечения из коксового газа цианистого водорода с получением ферроцианидов путем пропускания газов, содержащих цианистый водород, через смесь железного купороса, гашеной извести и железных опилок [1].

Недостатком этих способов является применение суспензии в качестве поглотителя, что усложняет как процесс промывки газа, так и выделение чистых солей.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ очистки коксового газа от HCN , состоящий в том, что коксовый газ промывают воднощелочным поглотительным раствором, содержащим комплексонат двухвалентного железа. В качестве комплексона использованы эти-

лендиаминтетрауксусная, диэтиленetriаминпентауксусная, триэтилентетрамингексауксусная и другие кислоты этого класса. Молярное соотношение в поглотительном растворе комплексона и ионов двухвалентного железа для образования комплексоната поддерживают в пределах 2:1-3:1. Процесс ведут при 30-50°C и соотношении поглотительного раствора к исходному содержанию цианистого водорода в газе, равным 0,1:1-0,5:1 л/г. По мере накопления в поглотительном растворе ферроцианида часть его выводят из цикла, охлаждают до 18-20°C и отделяют выпавшие кристаллы соли известным путем. В маточный раствор после отделения ферроцианида добавляют щелочной реагент и сульфат двухвалентного железа, после чего возвращают в циркулирующий раствор для поддержания соответствующего соотношения реагирующих компонентов [2].

Недостатки известного способа состоят в следующем: имеет место образование и накопление роданистых солей, обра-

зующихся за счет окисления сероводорода кислородом, попадающим в систему через неплотности, и затруднения, связанные со сложностью разделения ферроцианида, и сульфата калия ввиду их близких значений растворимости. Кроме того технология процесса позволяет получить лишь один продукт — ферроцианид калия, не обладающий достаточной степенью чистоты, поэтому в случае отсутствия сбыта его этот способ становится нерентабельным.

Цель изобретения — обеспечение возможности получения цианистого водорода и снижение расхода комплексоната.

Поставленная цель достигается способом очистки коксового газа от цианистого водорода, включающим промывку водно-щелочным поглотительным раствором, содержащим комплексонат двухвалентного железа, вывод части отработанного поглотительного раствора на обработку, выделение выпавших в осадок солей кристаллизацией, в котором в качестве комплексона используют нитрилотриметилфосфовую кислоту, а обработку отработанного поглотителя осуществляют серной кислотой с получением смешанной соли ферроцианида железа и щелочного металла, которую затем обрабатывают щелочью и возвращают на стадию промывки.

При этом обработку серной кислотой осуществляют при мольном соотношении кислоты к образовавшемуся ферроцианиду металла, равном 1-1,25:1-1,75.

Также обработку щелочью ведут при ее мольном соотношении к смешанной соли ферроцианида железа и щелочного металла, равном 1-3:1-3,5.

Указанные отличия позволяют получить в качестве готового продукта чистый цианистый водород, позволяющий на его основе производить любой рентабельный, нужный народному хозяйству продукт высокой степени чистоты.

Кроме этого, создаются условия для пополнения поглотительного раствора комплексонатом, образующимся на основе выделяемого при переработке поглотительного раствора гидрата закиси железа, что позволяет снизить его расход на 20%.

В целом достигается упрощение процесса и повышение его рентабельности при отсутствии каких-либо отходов производства.

Способ осуществляют следующим образом.

Коксовый газ, содержащий цианистый водород в количестве приблизительно 2 г/м³, подвергают обработке циркулиру-

ющим щелочным раствором комплексоната двухвалентного железа с нитрилотриметилфосфоновой кислотой следующего состава:

5	Катион железа (Fe ⁺²), моль/л	0,1
	Нитрилотриметилфосфовая кислота (комплексон), моль/л	1,0
10	Карбонат щелочного металла, г/л	40-60
	Ферроцианид щелочного металла, г/л	160-180
15	Сульфат щелочного металла, г/л	30-40

При этом молярное соотношение комплексона и ионов железа в поглотительном растворе находится в пределах 2:1-3:1.

Расход поглотительного раствора на очистку газа составляет 0,1-0,5 л/г, содержащегося в газе цианистого водорода. Процесс ведут при 40-50°C.

На переработку из цикла выводят примерно 0,05 м³/ч раствора. К последнему прибавляют серную кислоту в мольном соотношении к образовавшемуся на стадии промывки ферроцианиду щелочного металла, равному 1:1,25-1:1,75.

Выделившуюся при этом цианистоводородную кислоту конденсируют в виде готового продукта.

Оставшийся раствор подвергают фильтрованию с целью отделения выпавшей в осадок смешанной соли ферроцианида железа и щелочного металла. Фильтрат подвергают кристаллизации с выделением при этом сульфата калия и отделением его от маточного раствора известным путем, смешанную соль ферроцианида калия и щелочного металла подвергают обработке соответствующей щелочью (NaOH, KOH), взятой в мольном соотношении, равном 1:3-1:3,5.

Процесс обработки смешанной соли щелочью ведут при температуре около 100°C.

Полученную при этом суспензию гидрата закиси железа смешивают с маточным раствором от выделения сульфата калия и передают в циркулирующий поглотительный раствор на его обновление.

Таким образом, способ позволяет получить в качестве готовой продукции цианистоводородную кислоту и сульфата калия, а также провести регенерацию поглотительного раствора за счет внутренних ресурсов при отсутствии каких-либо отходов производства.

Пример. Коксовый газ в количестве 1000 м³/ч, содержащий 2 г/м³ ци-

нистого водорода и 15-18 г/л сероводорода, промывают при 50°C щелочным раствором следующего состава:

Катион железа (Fe^{2+}) г-ион/л	0,1
Нитрилотриметилфосфоновая кислота (комплексон), моль/л	1,0
K_2CO_3 , г/л	30-60
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, г/л	160-180

При следующем составе молярное соотношение комплексона нитрилотриметилфосфоновой кислоты и ионов железа в поглотительном растворе соответствует отношению 3:1. Расход поглотительного раствора при этом составляет 0,5 л/г HCN, т.е. 0,5:1. Из цикла на переработку выводят 0,05 м³/ч поглотительного раствора. Последний смешивают с серной кислотой в соотношении 3 моль серной кислоты на 2 моль гексацианоферрата калия. При этом выделяют 2 кг (~1600 л) HCN. Цианистоводородную кислоту подвергают конденсации.

При обработке поглотительного раствора серной кислотой в указанном соотношении образуется осадок двойной соли ферроцианида калия и железа, а в растворе содержится сульфат калия. Раствор отделяют от осадка, охлаждают и выделяют сульфат калия.

Осадок смешанной соли обрабатывают 20%-ным раствором едкого калия при 100°C. В соотношении на 1 моль соли 3,5 моль КОН.

Полученная суспензия гидрата закиси железа после смешения с маточным раствором от выделения сульфата калия, содержащая:

Катион железа (Fe^{2+}), моль/г	0,1
Нитрилотриметилфосфоновая кислота, моль/г	0,3
K_2CO_3 , г/л	40-60
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, г/л	80-90
K_2SO_4 , г/л	30-40

передана в циркулирующий поглотительный раствор.

Приведенный состав суспензии свидетельствует об отсутствии каких-либо не-регенерированных соединений, являющихся отходом производства.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ очистки коксового газа от цианистого водорода, включающий промывку водно-щелочным поглотительным раствором, содержащим комплексонат двухвалентного железа, вывод части отработанного поглотительного раствора на обработку, выделение выпавших в осадок солей кристаллизацией, отличающийся тем, что, с целью обеспечения возможности получения цианистого водорода в качестве товарного продукта и снижения расхода комплексоната, в качестве комплексоната используют нитрилотриметилфосфоновую кислоту, а обработку отработанного поглотителя осуществляют серной кислотой с получением смешанной соли ферроцианида железа и щелочного металла, которую затем обрабатывают щелочью и возвращают на стадию промывки.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что обработку серной кислотой осуществляют при молярном соотношении кислоты к образовавшемуся ферроцианиду металла, равном 1-1,25:1-1,75.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что обработку щелочью ведут при ее молярном соотношении к смешанной соли ферроцианида железа и щелочного металла, равном 1-3:1-3,5.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. и др. Химия ферроцианидов. М., "Наука", 1971, с. 267-268.

2. Авторское свидетельство СССР № 768806, кл. С 10 К 1/08, 1979 (прототип).

Составитель Е. Корниенко

Редактор Н. Рогоulich Техред С. Мигунова

Корректор В. Бутяга

Заказ 7131/25

Тираж 524

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4