

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 02.XI.1963 (P 102 992)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 8. X. 1966

Kl. ~~12 1 31/20~~

A2 i 27/00

MKP C 01 b 31/20

UKD 661.97

Twórca wynalazku: mgr inż. Stefan Dębski

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów
(Polska)Sposób regeneracji ługu arsenowego stosowanego do oddzie-
lania CO_2 z gazów

1

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania CO_2 z roztworów wodnych arseninów alkaliów, używanych do oddzielania CO_2 z mieszaniny gazów.

W różnych procesach przemysłowych, a między innymi również w procesie przerobu gazu resztkowego, powstającego przy produkcji acetyleny metodą półspalania z gazu ziemnego i innych węglowodorów, a służącego jako gaz syntezowy, stosuje się odmywanie CO_2 z mieszaniny gazów powstającej w trakcie konwersji CO z parą wodną.

Znany jest sposób polegający na absorpcji CO_2 w wodnym roztworze arseninu potasowego lub sodowego, przy czym regenerację roztworu polegającą na usunięciu z niego zaabsorbowanego CO_2 przeprowadza się bądź przez podgrzewanie bądź przedmuchiwanie powietrzem, bądź też przez kombinację obu sposobów.

Desorpcja CO_2 przez ogrzewanie jest kosztowna, gdyż wymaga instalowania dodatkowej aparatury, oraz doprowadzenia dużych ilości ciepła najczęściej w postaci pary wodnej. Natomiast w trakcie desorpcji CO_2 powietrzem zachodzi niepożądane dość intensywne zjawisko utleniania soli arsenu trójwartościowego (arseninów) do arsenianów, następuje stopniowy wzrost zawartości w roztworze arsenianów na niekorzyść arseninów, co prowadzi do spadku aktywności absorpcyjnej i desorpcyjnej roztworu, zwłaszcza w obecności siarkowodoru w gazie mytym, ponieważ siarka przechodzi w rozpuszczalne siarczany.

2

Zaproponowano szereg sposobów zaradczych. Polegają one na eliminacji arsenu pięciwartościowego z roztworu, bądź przez redukcję arsenianu do arseninu bezpośrednio w roztworze przy pomocy różnych związków organicznych lub nieorganicznych, bądź też przez usunięcie powstałego arsenianu w postaci nierozpuszczalnego arsenianu magnezowo-amonowego i uzupełnienie arsenu trójwartościowego przez dodatek trójtlenku arsenu.

Ten ostatni sposób jest jednak kłopotliwy w przeprowadzeniu, wymaga dodatkowej aparatury i ustawicznego manipulowania trującym roztworem dając poza tym poważne ilości odpadu w postaci arsenianu magnezowo-amonowego $\text{Mg NH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dla którego nie ma w tej chwili zastosowania i którego przechowywanie jest kosztowne i kłopotliwe. Natomiast metoda przez redukcję okazała się w praktyce zawodna, na przykład zastosowana na skalę techniczną redukcja arsenianu w roztworze przy pomocy kwasu mrowkowego w aparaturze ciśnieniowej srebrnej zawiodła z powodu gwałtownej korozji aparatury.

Stwierdzono, że można ograniczyć znacznie lub wyeliminować zupełnie niepożądaną reakcję utleniania arseninów do arsenianów jeżeli do desorpcji CO_2 z ługu arsenowego zastosuje się azot zawierający ewentualne tlen w ilości mniejszej niż powietrze.

Źródłem takiej mieszanki może być na przykład odpadowy gaz z instalacji frakcjonowania powietrza,

przy którym na 1 Nm³ użytkowych frakcji tlenu i azotu otrzymuje się zwykle około 1,5 Nm³ odpadowej frakcji, w której zawartość tlenu jest znacznie niższa niż w powietrzu i wynosi zwykle 5—8%.

Przykład I. Roztwór ługu arsenowego zawierający 200 g/l K₂O i 150 g/l As₂O₃ przedmuchiwa się gazem o składzie 99,8% N₂ + 0,2% O₂ w temperaturze 80 °C, w ilości 801/1 roztworu. Zawartość arsenu pięciowartościowego w roztworze po 24 godzinach równa się praktycznie wielkości wyjściowej.

Przykład II. Roztwór jak wyżej, przedmuchiwa się w tych samych warunkach gazem zawierającym 92% N₂ + 8% O₂. Zawartość arsenu pięciowartościowego w roztworze liczona w procentach As₂O₃ osiąga po 24 godzinach 2,5% w stosunku do pierwotnej ilości As₂O₃ przyjętej za 100%. Jeżeli przy przedmuchiwaniu powietrzem zawartość arsenu pięciowartościowego w roztworze wzrastała do wielkości 6,1% to z przykładu II wynika, że obniżenie zawartości tlenu w gazie desorpcyjnym z 21% do 8% powoduje około 2,5-krotne zmniejszenie szybkości utleniania.

W tej samej proporcji maleje również ilość powstającego odpadowego arsenianu amonowo-magnezowego i częstotliwość cykli usuwania tego arse-

nianu z układu, bądź wielkości poszczególnych porcji usuwanych.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się nie tylko znaczne ograniczenie powstawania arsenu pięciowartościowego, lecz również w znacznym stopniu eliminuje się zjawisko przechodzenia obecnego ewentualnie w gazie czyszczonym siarkowodoru w rozpuszczalne siarczany, zjawisko ujemnie wpływające na aktywność absorpcyjną i desorpcyjną ługu arsenowego. Sposób według wynalazku może być stosowany w dowolnej temperaturze i przy dowolnym ciśnieniu, może więc być włączony w każdy proces technologiczny bez zmiany jego parametrów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji ługu arsenowego, używanego do oddzielania CO₂ z gazów przez desorpcję CO₂ z ługu gazem, **znamienny tym**, że do desorpcji stosuje się azot zawierający ewentualnie tlen w ilości mniejszej niż powietrze.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz desorpcyjny stosuje się odpadkową frakcję azotu z niskotemperaturowego rozfrakcjonowania powietrza zawierającą 5—8% tlenu.