

Warszawa, 3 czerwca 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24810.

Sulfur - Chemie Aktiengesellschaft
(Kolonia, Niemcy).

Kl. 12-i, 18.
12.5, 17/60

Sposób usuwania siarkowodoru lub dwutlenku siarki z mieszanin gazowych z jednoczesnym otrzymywaniem siarki straconej.

Zgłoszono 28 lutego 1936 r.

Udzielono 12 kwietnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 25 marca 1935 r. (Niemcy).

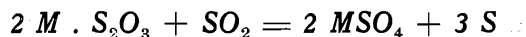
Odsiarkowywanie gazów na drodze mokrzej w nielicznych tylko przypadkach doprowadziło do wyników praktycznych. Sposoby, według których odsiarkowanie gazów przemysłowych miało nastąpić przy użyciu tiosiarczanów lub wielotionianów, zawiodły prawie całkowicie z powodu małej szybkości reakcji wielotionianów i trudności w fazie końcowego wymywania.

Stwierdzono, że odsiarkowanie można skutecznie w zupełnie zadowalający sposób przy zastosowaniu tiosiarczanów, o ile ciecz płuczącą zawierającą tiosiarczyny podda się działaniu siarkowodoru i dwutlenku siarki w takich warunkach, w których nie powstają wielotioniany. Podczas procesu wymywania można wytworzyć za-

miast wielotionianów związki tlenowe tiosiarczanów, które wykazują większą szybkość reakcji niż wielotioniany. Na wytworzenie tych tlenowych połączeń tiosiarczanów zostaje zużyty całkowicie doprowadzony dwutlenek siarki, tak że przy przeprowadzaniu końcowego procesu mycia ułatwienie się dwutlenku siarki lub siarkowodoru wraz z gazami oczyszczonymi jest niemożliwe.

Mechanizm tej reakcji może być wyjaśniony teoretycznie w następujący sposób.

Jeżeli reakcję prowadzi się według równania:



w temperaturze wrzenia, to jest rzeczą wiadomą, że reakcję tę można przeprowadzić ilościowo bez nadmiaru dwutlenku siarki. Zamiana tiosiarczanu na siarczan z wydzieleniem siarki wskazuje na to, że zachodzi proces utleniania, przy którym tlen dwutlenku siarki zostaje związany z tiosiarczynem. Powstaje przy tym przejściowo związek tlenowy tiosiarczanu, który na skutek samoutleniania się przechodzi w siarczan. W temperaturach niższych powstają albo wielotlioniany, albo związek pośredni, który później przez przegrupowanie również przechodzi w wielotlionian.

O ile do roztworu zawierającego tiosiarczan wprowadza się, w celu uniknięcia tworzenia się siarczanów, obok dwutlenku siarki jednocześnie siarkowodór i baczny się na to, by w czasie wprowadzania obydwóch gazów roztwór zachowywał stale odczyn obojętny, oraz poddaje roztwór intensywnemu mieszaniu mechanicznemu, to zawartość tiosiarczanu w roztworze szybko maleje. Pojawia się przy tym drobna, miękka i płatkowata siarka. Roztwór sam podczas wydzielania się siarki jest bezwonny, prawie obojętny, przezroczysty względnie lekko opalizujący, ale nigdy nie jest mleczny.

Oddzielanie siarki oraz doprowadzanie gazu może być prowadzone dalej. Zawartość tiosiarczanu znika w krótkim czasie częściowo lub całkowicie i okazuje się, że pierwotna zawartość siarki w roztworze pozostała niezmienną. O ile by w roztworze obecne były wielotlioniany, to zawartość siarki w roztworze wzrastałaby odpowiednio. Jeżeli przerwie się doprowadzanie SO_2 , a pozostawi dopływ siarkowodoru, to roztwór dalej wydziela siarkę tak długo, aż osiągnie znów swą pierwotną zawartość tiosiarczanu. Na podstawie ilości wydzielonej siarki można obliczyć, że wytwarza się związek odpowiadający wzorowi $M \cdot \text{S}_2\text{O}_4$. Ten sam wzór wynika rów-

nież ze stosunku ilości SO_2 do ilości $M \cdot \text{S}_2\text{O}_3$ w podanym wyżej równaniu.

Otrzymany roztwór wykazuje w stosunku do wielotlionianów i połączeń tiosiarczanu z SO_2 duże zalety, gdyż daje silniejszą absorpcję gazu z powodu zwiększonej szybkości reakcji, pozwala na szybką regenerację cieczy z pierwszego stopnia wymywania, użycie małych ilości roztworów oraz proste i pewne nastawienie końcowej fazy wymywania bez doprowadzenia SO_2 , które jest niezależne od wahań i przeszkód, daje możliwość stosowania sposobu przy dowolnych stężeniach H_2S lub SO_2 i wytwarzania jednocześnie pełnowartościowej, dobrze filtrującej się i silnie rozdrobnionej siarki.

Sposób składa się z trzech okresów. Pierwszym jest przygotowywanie czynnego roztworu, drugim — odsiarkowywanie, trzeci zaś służy do wprowadzania dwutlenku siarki.

W pierwszym okresie wymywania — aktywuje się roztwór zawierający tiosiarczan. Jako materiału wyjściowego można użyć również i innych związków siarki, np. siarczynów, siarczków, wielosiarczków. Na podstawie początkowej prędkości tworzenia się siarki z jednomolowego roztworu — 0,2136 g/sek w temperaturze 25°C i 1,7201 g/sek w temperaturze 100°C można obliczyć objętość i stężenie roztworu tiosiarczanu odpowiednie do stężenia gazu przerabianego. Przy stosowaniu stuprocentowych gazów siarkowodorowych wystarcza 8 — 10%-owy roztwór tiosiarczanu, podczas gdy przy mniejszej zawartości siarkowodoru, np. przy 40 — 50%, wystarcza roztwór 4 — 5%-owy. Przy stosowaniu gazów o zawartości 0,5% H_2S wystarcza już roztwór 1%-owy. Roztworu używa się zwykle więcej, niż wypada z rachunku teoretycznego, ponieważ większa część roztworu w rzeczywistości służy jako ciecz buforowa. Aktywowanie roztworu przeprowadza się w ten sposób, że w cza-

się doprowadzania gazu roztwór poddaje się działaniu mechanicznemu, np. mieszanii, rozpylaniu, odwirowywaniu i t. d. Ważną jest rzeczą, by roztwór posiadał możliwie stałą objętość, to znaczy, aby do dalszych okresów przeróbki pobierana była tylko mała część roztworu utrzymywana w obiegu kołowym. Gazy zawierające siarkowodor wprowadza się do roztworu, a jednocześnie do trzeciego okresu przeróbki wprowadza się absorbowany tam dwutlenek siarki. Jeżeli proces prowadzi się np. z zastosowaniem 5%-owego roztworu tiosiarczanu, to w czasie aktywowania można zmniejszyć zawartość tiosiarczanu stopniowo do około 1% lub jeszcze mniejszej, przy czym należy uważać, by roztwór pozostawał stale obojętnym. Nadmiar SO_2 może najwyżej występować w śladach. Roztwór musi być też wolny od siarkowodoru. Jeżeli ustali się raz ilość roztworu, stężenie i ilość doprowadzanego gazu, to stałość składu roztworu daje się łatwo zachować.

Podczas procesu roztwór rozgrzewa się dość szybko. Okoliczność ta nie działa jednak szkodliwie w przeciwieństwie do znanych sposobów, przy których następuje rozkład roztworu. Rozkład (zasiarkowanie) roztworu jest tak minimalny, że nie wpływa na stronę ekonomiczną sposobu.

W przebiegu procesu strąca się biała, płatkowata siarka alfa, która sączy się bardzo łatwo. Po wysuszeniu posiada ona białło-żółty kolor i rozpada się na nadzwyczaj drobny proszek o 95 — 100 i więcej stopniach Chancel'a. O ile jednak nie utrzyma się starannie warunków według niniejszego wynalazku, to tworzy się jednocześnie siarka gamma, nierozpuszczalna w siarczku węgla, której ilość zwiększa się w miarę zwiększania nadmiaru SO_2 . Z tego powodu wydzielona siarka zlepia się i przechodzi w plastyczną masę w rodzaju gumy. Plastyczna postać siarki nie jest pożądana, gdyż zatyka przewody.

W pierwszym okresie procesu roztwór zawierający tiosiarczan poddaje się działaniu mechanicznemu i aktywowaniu przez wprowadzanie gazowego H_2S i SO_2 . Przy tym absorbuje się około 90 — 95% siarkowodoru i wydziela się siarka. Chociaż możliwe jest całkowite wymycie H_2S z gazów w pierwszym okresie, jednak zasadniczo w tym okresie przeróbki nie powinno być zaabsorbowane więcej H_2S , niż podano. W przeciwnym bowiem razie należy się obawiać, że roztwór stanie się kwaśny, wskutek czego wytworzy się wielotlionian, który jest niepożądany z powodu małej szybkości reakcji. Również wpływa to silnie na jakość siarki; poza tym wolny gaz SO_2 może przedostać się do gazów końcowych.

W drugim okresie przeróbki gazy zostają odsiarkowane całkowicie. Do tego celu stosuje się część już zaktywowanego roztworu. Stopień aktywności, to znaczy ilość pobranego tlenu, ustala się w pierwszym okresie odpowiednio do zawartości siarkowodoru i do ilości doprowadzanego gazu. Ponieważ na absorpcję H_2S silnie wpływa również i szybkość strumienia gazu, dla drugiego okresu sporządza się silniej aktywowany roztwór, niż to jest teoretycznie konieczne. Roztworem zawierającym pierwotnie np. 5% tiosiarczanu i zaktywowanym do 80% można odsiarkować całkowicie gaz zawierający 30 — 40% objętościowych H_2S . Odsiarkowanie bez śladów nie napotyka na trudności. Ponieważ aktywny roztwór nie zawiera ani wolnego, ani związanego SO_2 , nie może się zdarzyć, by gazy końcowe mogły być zanieczyszczone SO_2 . W drugim okresie przeróbki roztwór zostaje przerobiony odpowiednio do absorpcji H_2S częściowo na tiosiarczan i w celu regeneracji zostaje z powrotem doprowadzony do pierwszego okresu. Można też przeprowadzić roztwór do trzeciego okresu przeróbki w celu pobrania SO_2 . W ten sposób w obiegu kołowym utrzymuje się mniej

roztworu, niż w przypadku, gdyby drugi i trzeci okres były zasilane roztworem każdy oddzielnie.

Trzeci okres przeróbki służy do pobierania SO_2 . Roztwór z drugiego okresu doprowadza się do okresu trzeciego. Tutaj SO_2 uzyskany ze spalania siarki przemywa się roztworem. Ilość roztworu utrzymywana w obiegu kołowym zostaje obliczona tak, że wystarcza do pobrania bez reszty potrzebnej ilości SO_2 . Ważną jest jednak rzeczą, aby pracować z małą ilością roztworu. SO_2 powinien się znajdować w roztworze w postaci wolnej, chemicznie wykrywalnej. Roztwór zawierający SO_2 doprowadza się bezzwłocznie do okresu pierwszego, w przeciwnym bowiem razie występuje niepożądane tworzenie się wielotlenianów. Ilość roztworu doprowadzonego do pierwszego okresu zawiera tyle SO_2 , ile potrzeba do utrzymania pożądanego stopnia aktywności i absorpcji H_2S . Nawet gdy powstają zakłócenia lub nierównomierność w pracy pomp i wahania w obsłudze okresu pierwszego, nie jest to niebezpieczne dla przeprowadzenia całkowitego odsiarkowania, ponieważ drugi okres nie jest zupełnie zależny od dawkowania SO_2 . Na tym polega dalsza znaczna korzyść techniczna sposobu niniejszego.

W celu oddzielenia nagromadzonej siarki przeprowadza się roztwór, utrzymany w obiegu kołowym, przez urządzenie filtrujące. Najlepiej jest sączyć najpierw roztwór, odpływający z okresu pierwszego, i doprowadzać go do okresu drugiego. Oddzieloną siarkę przerabia się w znany sposób na wysokowartościową suchą siarkę strąconą.

Jeżeli chodzi jedynie o otrzymywanie siarki z siarkowodoru, czystość gazów odlotowych nie ma żadnego znaczenia; w tym przypadku trzy okresy mogą być połączone razem w jeden.

Rysunek przedstawia schemat wykonania sposobu w myśl wynalazku. Gaz prze-

znaczony do odsiarkowania wprowadza się do naczynia *I* przewodem 1. Jednocześnie włacza się do naczynia *I* roztwór tiosiarczuanu, zawierający SO_2 , z naczynia *III* przewodem 7. Roztwór aktywuje się w naczyniu *I*. 90 — 95% siarkowodoru znika wraz z pojawieniem się strąconej siarki, resztę gazów wyprowadza się przewodem 2 do naczynia *II*, do którego przewodem 11 doprowadzany jest odsączony, aktywny roztwór z naczynia *I* (przez przewód 8, zbiornik 9 i urządzenie filtrujące 10). Gaz wolny od H_2S odprowadza się przewodem 3. Z naczynia *I* stale wypływa tyle roztworu zawierającego siarkę, ile wpływa doń z naczynia *III* roztworu zawierającego SO_2 . Siarkę odsąca się w urządzeniu 10, a klarowny roztwór wprowadza do naczynia *II* przewodem 11. Z naczynia *II* stale pompuje się do naczynia *III* taką ilość roztworu przewodem 12, jaka dopływa w stanie klarownego roztworu z naczynia *I*. W naczyniu *II* następuje nieznaczne strącanie się siarki i sączenie nie jest potrzebne; roztwór prowadzi się bezpośrednio do naczynia *III*, dokąd przewodem 5 wprowadzany jest SO_2 wytworzony przez spalanie siarki w piecu 4. Powietrze uchodzi przewodem 6, podczas gdy SO_2 zostaje zaabsorbowane przez roztwór. O ile chodzi nie o czyszczenie gazu, a o wytwarzanie siarki z siarkowodoru, to powietrze zawierające SO_2 można zamiast do naczynia *III* wprowadzać bezpośrednio do naczynia *I*, to znaczy można trzy okresy przeróbki połączyć w jeden, co przy oczyszczaniu gazu nie jest możliwe, ponieważ gaz rozcieńczałby się powietrzem. Naczynia *I* i *II* są zaopatrzone w mieszkadła szybkobieżne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania siarkowodoru lub dwutlenku siarki z mieszanin gazowych z jednoczesnym otrzymywaniem siarki strąconej, znamienny tym, że do odsiarkowy-

wania stosuje się roztwór aktywowany, otrzymywany z roztworu tiosiarczanu, siarczynu, siarczku lub wielosiarczków przez poddanie ich działaniu mechanicznemu, np. mieszaniu, wirowaniu, rozpylaniu, oraz jednocześnie doprowadzanie gazów zawierających siarkowodór i dwutlenek siarki przy zachowaniu stale odczynu obojętnego i temperatury podwyższonej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że odsiarkowywanie uskutecznia się w dwóch okresach przeróbki, przy czym w pierwszym okresie podczas aktywowania roztworu usuwa się 90 — 95% siarki z gazów surowych, a w drugim — pozostałą część siarki za pomocą części roztworu aktywowanego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że doprowadzanie dwutlenku siarki uskutecznia się w trzecim okresie przeróbki niezależnym od odsiarkowywania, przy czym roztwór zawierający SO_2

natychmiast doprowadza się do pierwszego okresu przeróbki.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że prowadzi go się w obiegu kołowym stosując do usuwania siarkowodoru w drugim okresie i do wprowadzania dwutlenku siarki w trzecim okresie małą ilość roztworu aktywowanego z pierwszego okresu i uzupełniając tę stratę natychmiast przez doprowadzenie do pierwszego okresu roztworu dwutlenku siarki z trzeciego okresu przeróbki.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że po pierwszym okresie przeróbki odsącza się główną masę siarki strąconej.

Sulfur - Chemie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.

