

Warszawa, 1 lutego 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



~~B01/15/00~~

2

C10W 1/34

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22530.

Kl. 26 d, 8/04.

Gastechnik Gesellschaft mit beschränkter Haftung
(Oberhausen, Niemcy).

Sposób odsiarczania gazów.

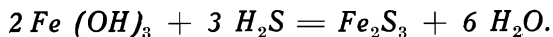
Zgłoszono 17 lipca 1934 r.

Udzielono 14 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 23 października 1933 r. dla zastrz. 1, 2; 13 listopada 1933 r. dla zastrz. 3—5 (Niemcy).

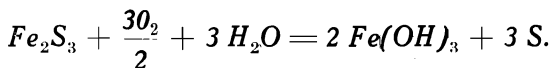
Przedmiot wynalazku niniejszego stanowi sposób odsiarczania gazów, zawierających siarkę w postaci siarkowodoru lub podobnego związku, i regenerowania masy, wiążącej siarkę, zawartą w gazach, tak zwanej masy „oczyszczającej gazy”, zawierającej w pierwszym rzędzie wodorotlenek żelaza, który wiąże siarkę, tworząc siarczek żelaza, i który stale może być regenerowany przez utlenienie siarczku.

Wodorotlenek żelaza reaguje z gazem, zawierającym siarkę, według równania następującego:



Przez działanie gazem, zawierającym

len, np. powietrzem, na powstały Fe_2S_3 następuje regeneracja masy według równania:



Odzyskuje się więc wodorotlenek żelaza, który działa ponownie na siarkowodór.

W ostatnich czasach odsiarczanie gazów przeprowadzano w ten sposób, że masę, oczyszczającą gaz, w postaci porowatych kształtówek, np. kul, umieszczano w zbiornikach, ustawianych szeregowo jeden za drugim, albo układano grubą warstwą w zbiornikach w kształcie wież i przepuszczano gaz, zawierający siarkę, albo kolejno poprzez te zbiorniki, albo skierowywa-

no go od dołu do góry poprzez ciała oczyszczające, umieszczone w wieżach.

Regenerację masy oczyszczającej uskutecznia się wówczas w znany sposób albo przez dodawanie powietrza do gazu, przepływającego przez ciała porowate, albo też przez przedmuchiwanie powietrza przez ciała porowate, wyłączone z drogi przepływu gazu, wewnątrz lub nazewnątrz zbiorników.

Ten sposób regenerowania mas oczyszczających, którym nadano postać brył, posiadał jednak wadę, którą stanowiło to, że masy te, pomimo dużej zawartości w nich wodorotlenku żelaza, nie wiązały dostatecznie dużych ilości siarki. Tak np. w wieżach oczyszczających, w których od czasu do czasu wyjmowano dolną warstwę porowatych ciał i na ładunek, posuwający się wskutek tego wdół wieży, nakładano świeżą warstwę ciał porowatych, stwierdzono, że ilość siarki, zawarta w kształtkach, znajdujących się w dolnej warstwie, po pewnym czasie bardzo się zmniejszyła. Podczas gdy ciała te początkowo pochłaniały np. 45% siarki, po kilkumiesięcznym stosowaniu zawierały tylko 25% siarki.

Zjawisko to daje się wytłumaczyć w sposób następujący.

Ponieważ każda taka kształtka zawiera określoną ilość wodorotlenku żelaza, może ona związać tylko pewną określoną ilość siarkowodoru, nadmiar zaś siarkowodoru musi być związany zapomocą innej kształtki, zawierającej zdolny do reakcji wodorotlenek żelaza. Każda kształtka zawiera po całkowitem jej nasyceniu np. mniej więcej 6% wagowych siarki. Po regeneracji pochłania ona np. znów 6% tak, iż zawiera 12% siarki. Wskutek wydzielania się elementarnej siarki w kształtce, zmniejsza się jej zdolność pochłaniania, ponieważ znaczna część wodorotlenku żelaza, zdolnego do reakcji, zostaje unieruchomiona wydzieloną siarką; wskutek tego też podczas każdego okresu oczyszczania gazu może być w da-

nym razie pochłonięte np. jeszcze 4%, następnie 3%, poczem 2% i wreszcie mały ułamek procentu siarki. Stosownie do tego kształtka oczyszczająca, nasycona 45% siarki, np. podczas następujących po sobie kolejno 13 okresów oczyszczania gazu (podczas których uskutecznia się tyleż procesów regenerowania powietrzem) pochłania: $6\% + 6\% + 6\% + 6\% + 5\% + 5\% + 3\% + 3\% + 2\% + 1\% + 1\% + 0,5\% + 0,5\% = 45\%$ siarki. Kształtka taka musi być następnie wyjęta z wieży albo ze zbiornika, a wodorotlenek żelaza — rozpuszczony w rozpuszczalniku, np. w siarczku węgla, aby mógł ponownie reagować z siarkowodorem.

Fig. 1 rysunku przedstawia kształtki w dolnej warstwie *a* wieży, nasycone w ten sposób 45% siarki. Przez leżące ponad niemi kształtki *b* przepływa gaz, częściowo oczyszczony już zapomocą ciał *a* tak, iż zawiera niewiele już siarkowodoru, do związania którego wystarcza tylko zewnętrzna warstwa ciał *b*, wewnątrz których albo wcale nie powstał siarczek żelaza, albo wytworzył się tylko w małych ilościach. Jeszcze w słabszym stopniu wytwarza się siarczek żelaza w warstwie *c*, leżącej ponad wymienionymi warstwami, w której gaz przepływający jest jeszcze uboższy w siarkowodor. O ileby teraz wszystkie warstwy w wieży zostały poddane regenerowaniu zapomocą powietrza, warstwa *a*, zawierająca tylko kształtki nasycone, zostałaby całkowicie zregenerowana i wydzielona, przy czem elementarna siarka równomiernie osiadłaby na tych kształtkach. Ponieważ ciała te w warstwie *b* posiadają wewnątrz wolny wodorotlenek żelaza, wytwarza się wołko niego, wskutek wielokrotnego wiązania siarki i jej wydzielania się w postaci osadu, gruba powłoka z siarki, nieprzepuszczająca gazu, przez którą gaz, poddawany oczyszczaniu, również nie może się przedostać, gdy kształtki *b* zajmą miejsce warstwy kształtek *a* po ich wyjęciu.

Z tego też powodu kształtki *b* nie mogą pochłoniąć tej samej ilości siarki, lecz zamiast 45% wiążą np. tylko 35% siarki.

Jeszcze mniej siarki pochłania warstwa *c*, w której przy stałym wiązaniu siarki i jej wydzielaniu się powstaje cienka, ale ścisła powłoka z siarki, która pokrywa dużą ilość tlenku żelaza. Kształtki te, o ile są umieszczone na dnie wieży, zdolne są związać np. tylko 25% siarki.

Przyczyny powstawania tej powłoki siarkowej należy dopatrywać się w wielokrotnym wiązaniu siarki i częstym jej wydzielaniu się (wskutek regeneracji zapomocą powietrza).

Opierając się na tych danych, proces regeneracji ciał oczyszczających według wynalazku niniejszego wykonywa się w ten sposób, że takie tylko ciała oczyszczające poddaje się regenerowaniu, w których całkowita ilość wodorotlenku żelaza zostaje przemieniona na siarczek żelaza.

Zależnie od rodzaju sposobu oczyszczania, sposób według wynalazku niniejszego może mieć różne postacie wykonania.

W urządzeniach w kształcie wieży lub w innych urządzeniach do oczyszczania gazu, w których ciała oczyszczające zbliżają się powoli do miejsca wlotu gazu, jak to wyżej opisano, kształtki oczyszczające, leżące najbliżej wlotu do gazu, są częściej poddawane działaniu utleniającemu powietrza (regenerowane), niż ciała, znajdujące się dalej od miejsca wlotu gazu do urządzenia. Wskutek tego osiąga się, iż stale zostają zregenerowane masy, praktycznie biorąc, całkowicie nasycone, zawierające już tylko siarczek żelaza, podczas gdy masy, niecałkowicie nasycone siarką i zawierające jeszcze w rdzeniu swym wolny wodorotlenek żelaza, zostają tylko w przypadkach, niemających szkodliwego wpływu na przebieg procesu, poddawane regeneracji.

W tym celu stosuje się do regeneracji wieżę, podzieloną na odcinki, leżące jeden

nad drugim, i wprowadza się do odcinków tych powietrze do regenerowania, zależnie od rodzaju oczyszczanego gazu i zawartości w nim siarki, według danych, osiągniętych doświadczalnie, w różnych odstępach czasu, jak przedstawiono np. schematycznie na fig. 2. Liczby 1 — 18 wskazują liczbę okresów podczas regenerowania; gaz był wprowadzany do wieży 18 razy, a na zmianę powietrze regenerujące — także 18 razy. Podczas tego 18-krotnego wprowadzania gazu, powietrze nie zawsze było wprowadzane na tej samej wysokości; wielokrotnie wpuszczano je do rozmaitych odcinków w rozmaitych odstępach czasu. W dolnym odcinku *a* wprowadza się je stale, w odcinku *b* tylko przy 3-im, 6-, 9-, 12-, 15- i 18- razie, jednocześnie z doprowadzaniem go do odcinka *a*. Do odcinka *c*, znajdującego się ponad odcinkiem *b*, doprowadza się powietrze przy 9-tym i 18-tym razie. Przy przeprowadzaniu sposobu tego w praktyce są dopuszczalne oczywiście pewne zmiany, jednakże przy stałym przestrzeganiu zasady, aby częste doprowadzanie powietrza było wykonywane tylko wówczas, gdy ciała oczyszczające będą całkowicie nasycone siarką.

W urządzeniach, zawierających zbiorniki, w których powietrze regenerujące jest dodawane do gazu, poddawanego oczyszczaniu, należy w myśl wynalazku zbiornik, znajdujący się najbliżej miejsca wlotu gazu do urządzenia i zawierający kształtki oczyszczające, całkowicie nasycone siarką, umieścić jako ostatni i do gazu doprowadzać powietrze dopiero przed wejściem do tego ostatniego zbiornika. W ten sposób kształtki, niecałkowicie nasycone siarką, znajdujące się w drugim i trzecim zbiorniku, nie stykają się z powietrzem regenerującym, lecz przepływa przez nie gaz, zawierający siarkowodór, praktycznie biorąc, wolny od tlenu.

Przykład I. Urządzenie wieżowe, składające się z dwóch wież o 8 m wysokości

i 4 m przekroju, stosuje się do odsiarczania dziennie 100 000 m³ gazu koksowego o zawartości 12 g siarkowodoru na m³. Wieże te są naprzemian w znany sposób zasilane gazem surowym, podlegającym odsiarczaniu, i powietrzem, służącym do regeneracji.

Warstwa kształtek 8 m wysokości w każdym zbiorniku zostaje podzielona na odcinki 1, 2, 3 i 4, z których każdy posiada np. 2 m wysokości. W górnej części każdego odcinka znajduje się zamykany przewód, doprowadzający powietrze. Gdy dolny odcinek 1 całkowicie zostaje nasycony siarkowodorem, wyłącza się całą wieżę z drogi przepływu gazu i wprowadza przez odcinek 1 powietrze od góry do dołu, ażeby kształtki, znajdujące się w tym odcinku, uczynić znów zdolnymi do pochłaniania siarkowodoru. Wówczas gaz zostaje przepuszczony ponownie. Gdy cykl ten dwukrotnie został skutecznie wykonany, do odcinka 1 i do odcinka 2 doprowadza się jednorazowo powietrze, wspólnie, a więc na całkowitej wysokości 4 m. Następnie przeprowadza się oczyszczanie w 2-ch cyklach, przyczem odcinek 1 najpierw tylko sam zostaje zregenerowany, poczem dopiero zregenerowany zostaje odcinek 1 razem z odcinkiem 2. Po następnych dwóch okresach regeneracji odcinka 1 regeneruje się razem odcinki 1, 2 i 3 na wspólnej wysokości 6 m. Schemat ten jest uwidoczniony na fig. 2. Wówczas rozpoczyna się powyżej opisany cykl ponownie. Gdy masa oczyszczająca, umieszczona w dolnym odcinku, nagromadzi znów 45% siarki, usuwa się ją, przyczem masy z górnych odcinków posuwa się na dół, a ponad niemi umieszcza odpowiednią ilość świeżych kształtek oczyszczających.

Przykład II. Przez 5 zbiorników ukształtowanej masy oczyszczającej, ustawionych szeregowo, przepuszcza się gaz koksowy, zawierający w 1 m³ 10 g siarkowodoru, z szybkością 20 mm/sek. Po dostatecznym pochłonięciu siarki, pierwszy

zbiornik zostaje wyłączony i zawartość jego poddana regeneracji zapomocą powietrza, poczem zbiornik ten ustawia się ponownie na pierwszym miejscu na drodze przepływu gazu.

Postępowanie to powtarza się z pierwszym zbiornikiem dwukrotnie. Następnie wyłącza się zbiornik drugi, regeneruje go i znów włącza jako zbiornik drugi. Wówczas znów regeneruje się trzy razy zbiornik pierwszy, poczem jeden raz zbiornik drugi. Obecnie regeneruje się raz jeden trzeci zbiornik i regenerację tę skutecznia się według tego schematu tak często, jak wymaga tego potrzeba, przyczem na każde 6 procesów regenerowania pierwszego zbiornika wykonywa się 2 procesy regenerowania drugiego i jeden — trzeciego zbiornika. Gdy zawartość siarki w masie oczyszczającej 1-go zbiornika wyniesie 45%, zbiornik ten zostaje opróżniony, załadowany świeżą masą oczyszczającą i umieszczony na ostatnim miejscu na drodze przepływu gazu, a świeży gaz wprowadza się do drugiego zbiornika.

Przykład III. Pierwszy z czterech zbiorników, po obfitem pochłonięciu przez ciała oczyszczające siarki, zostaje umieszczony poza czwartym zbiornikiem i doprowadza się do niego oprócz gazu, oczyszczonego od siarki w pozostałych zbiornikach, powietrze. Gdy teraz ciała oczyszczające drugiego zbiornika, przesuniętego na miejsce pierwszego, pochłoną obficie siarkę, umieszcza się go poza pierwszym, obecnie czwartym zbiornikiem, i poddaje regeneracji zapomocą powietrza, dodawanego do gazu. Po dostatecznym nagromadzeniu się siarki w masach, wypełniających te zbiorniki, zastępuje się je świeżymi masami.

Sposób według wynalazku niniejszego może być oczywiście przeprowadzony pod ciśnieniem zwiększonym.

Zamiast powietrza względnie mieszanin powietrza z azotem, mogą być również sto-

sowane do regeneracji mieszaniny powietrza z innymi gazami, w istocie niezawierającymi tlenu, np. z gazami spalinowymi, gazem świetlnym, gazem generatorowym i t. d.

Czas trwania okresów oczyszczania gazu i okresów regeneracji zależy od zawartości siarki w gazie, poddawanyemu oczyszczaniu, i od szybkości przepływu gazu.

Zamiast stosowania powyżej wymienionych kształtek z masy oczyszczającej, może być również masa taka regenerowana w luźnym stanie zapomocą sposobu według wynalazku niniejszego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odsiarczania gazów, zawierających siarkę, zapomocą mas oczyszczających, wiążących siarkę, połączony z regenerowaniem tych mas przez utlenianie związanej siarki, znamienny tem, że warstwę masy oczyszczającej, przez którą bezpośrednio przepływa świeży gaz, regeneruje się częściej, niż warstwę następną, a tę drugą warstwę częściej, niż warstwę, następującą po niej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że najpierw regeneruje się kilkakrotnie pierwszą warstwę masy pochłaniającej, poczem jednocześnie pierwszą i drugą warstwę razem, następnie znów kilkakrotnie tylko pierwszą warstwę masy, a potem raz jeden pierwszą i drugą warstwę

razem, następnie znów kilkakrotnie samą tylko pierwszą warstwę, poczem pierwsze trzy warstwy regeneruje się raz jeden razem, poczem wreszcie cały ten cykl powtarza się.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przy stosowaniu wielu zbiorników z masą oczyszczającą, pierwszy z szeregu zbiorników umieszcza się, po zregenerowaniu masy, zawartej w nim, poza ostatnim zbiornikiem na drodze przepływu gazów.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że pierwszy oddzielnie regenerowany zbiornik włącza się poza ostatnim zbiornikiem dopiero wówczas, gdy jego zawartość, jako całkowicie nasycona siarką, zostaje usunięta, a na jej miejsce zostaje umieszczona świeża masa oczyszczająca.

5. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że pierwszy zbiornik, całkowicie nasycony siarką, wyłącza się, w celu regeneracji masy, zawartej w nim, na ostatnie miejsce w szeregu zbiorników, a oprócz tego wprowadza się doń oczyszczony już częściowo gaz, powietrze lub gazy podobne.

Gastechnik Gesellschaft
mit beschränkter Haftung.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.

Fig.1

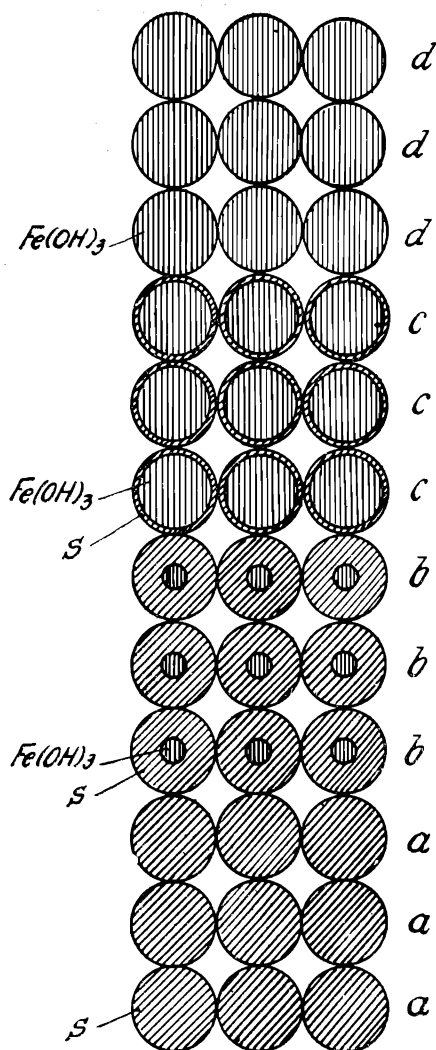


Fig.2

