30 stycznia 1932 r.

C10k 1/10

BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego

URZĄD PATENTOWY

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15106. Kl. 26 d 8.

Christian Johannes Hansen
(Essen-Ruhr, Niemcy).

Sposób usuwania amonjaku i siarkowodoru z gazów destylacyjnych w celu otrzymywania siarczanu amonowego i siarki.

Zgłoszono 6 października 1928 r.
Udzielono 24 listopada 1931 r.
Pierwszeństwo: 22 października 1927 r. dla zastrz. 14 i 15; 31 października 1927 r. dla zastrz. 1, 2 i 6; 24 listopada 1927 r. dla zastrz. 7; 5 kwietnia 1928 r. dla zastrz. 3, 4 i 8; 28 lipca 1928 r. dla zastrz. 5, 9, 10, 11, 12 i 13 (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy oczyszczania gazów, pochodzących z destylacji węgla i podobnych materjałów, od amonjaku i siarkowodoru przy jednoczesnem otrzymywaniu siarczanu amonowego i siarki.

Znane jest usuwanie amonjaku i siarkowodoru z gazów zapomocą roztworów tionianów metali. Otrzymuje się przytem siarczki metali, roztwory tionianów amonowych i mniejsze lub większe ilości wolnej siarki.

Najodpowiedniejszemi metalami są tu żelazo, dalej mangan i cynk. Siarczki metali, tworzące się podczas procesu wypłókiwania, traktuje się następnie kwasem siarkawym, przyczem zpowrotem otrzymuje się roztwory tionianów metali obok wolnej siarki. Roztwór tionianów metali zawiera głównie tiosiarczan obok mniejszej lub większej ilości wielotionianów. Tak otrzymywane roztwory stosuje się znowu do płókania gazów, z drugiej zaś strony przerabia się je na siarczan amonowy i siarkę. W tym celu część cieczy, przeznaczoną do przeróbki na siarczan i

siarkę, traktuje się nieoczyszczonym gazem surowym, zawierającym amonjak i siarkowodór, przetwarzając ją z jednej strony na siarczki metali, z drugiej zaś na wodny roztwór soli amonowych, poczem wytworzony siarczek metalu usuwa się przez odsączenie, osadzenie albo odwirowanie. Otrzymany siarczek metalu wprowadza się zpowrotem do procesu płókania, przyczem zapomocą kwasu siarkawego, jak opisano powyżej można go przeprowadzić do roztworu, zaś roztwór siarczanu amonowego zapomocą osobnej obróbki kwasem siarkawym przygotowuje się do przeróbki na siarczan i siarkę.

Opisany sposób, według którego otrzymuje się wolny od czynnych metali roztwór soli amonowych przeznaczony do przeróbki na siarczan nie był stosowany dotychczas. Zwłaszcza zaś przy użyciu do płókania gazów roztworów, zawierających żelazo, sposób powyższy wykazuje tę zaletę, iż przy ogrzewaniu roztworu tionianu, w celu otrzymywania siarczanu, unika się powstawania nierozpuszczalnego w kwasie siarkawym siarczku żelaza (FeS_2), dzięki czemu osiąga się niezakłócony przebieg całego procesu.

Wyżej wymienione, dotychczas stosowane roztwory tionianów metali wykazują w technice płókania gazów tę wielką wadę, iż stosowanie ich ograniczone jest do zupełnie wyraźnie określonego stosunku ilości amonjaku względem ilości siarkowodoru. Pochłaniają one całkowicie te składniki z gazów tylko wtedy, (tworząc z jednej strony roztwór tionianu amonowego, z drugiej zaś siarczek metalu), gdy stosunek cząsteczkowy amonjaku względem siarkowodoru odpowiada wartości $2NH_3 : 1H_2S$, a zatem wyrażając się inaczej: gdy w jednostce objętości gazu zawarte są takie same ilości wagowe obu składników.

Ponieważ jednak taki stosunek amonjaku względem siarkowodoru nie występuje nigdy w gazach z destylacji węgla, a przeważnie zawartość siarkowodoru jest zwykle większa (gaz z węgla z Zagłębia Ruhry wykazuje przeciętnie o 50%, a gaz z węgla angielskiego około 100—200% więcej siarkowodoru, niż to odpowiada wyżej podanemu stosunkowi), więc sposób ten nie prowadzi do całkowitego usunięcia z gazów zwłaszcza siarkowodoru zapomocą roztworów tionianów metali, ponieważ przy ich zastosowaniu mniejsza lub większa część siarkowodoru pozostaje w gazie niezmieniona.

Dalej znane jest usuwanie siarkowodoru z gazów nie zawierających amonjaku, a mianowicie:

1) zapomocą roztworów wielotionianów,

2) zapomocą roztworów tiosiarczanów z dodatkiem kwasu siarkawego,

3) zapomocą roztworu zawiesin wodorotlenków żelaza.

Środki te różnią się zasadniczo przedewszystkiem pod względem szybkości, z jaką przy ich pomocy można usunąć siarkowodór z gazu.

Z pośród tych trzech środków najwolniej reagują roztwory wielotionianów, a nieco lepiej roztwór tiosiarczanu z dodatkiem kwasu siarkawego.

W każdym razie szybkość reagowania obu wymienionych roztworów jest tak mała, że w przypadku zastosowania roztworu wielotionianów usuwa się z gazów, zawierających 0,8% H_2S, zaledwie połowę tego ostatniego, zaś przy użyciu roztworu tiosiarczanu z dodatkiem kwasu siarkawego usunięte zostają zaledwie $^2/_3$ siarkowodoru.

Wymieniony na trzeciem miejscu roztwór wodorotlenków żelaza, który musi wykazywać odczyn obojętny lub lekko alkaliczny, reaguje z siarkowodorem, zawartym w gazie, znacznie szybciej tak, iż w przeciwieństwie do środków wymienionych na pierwszem i drugiem miejscu, za-

pewnia w technicznie możliwych warunkach całkowite uwolnienie gazu od siarkowodoru.

Jednakże zastosowanie zawiesin wodorotlenku żelaza do oczyszczania gazów wykazuje pewne wady.

Przedewszystkiem nie nadaje się on do jednoczesnego usuwania amonjaku z gazu, z drugiej zaś strony nie udaje się przy regeneracji zużytej cieczy, zawierającej żelazo w postaci *FeS*, zapomocą powietrza oddzielić tworzącej się wolnej siarki od wodorotlenków żelaza. Skutkiem tego otrzymuje się siarkę mocno zanieczyszczoną żelazem. Trzecia wada takich roztworów polega na tem, że ze względu na otrzymywanie siarki, możliwie mało zanieczyszczonej żelazem, konieczna jest możliwie mała zawartość żelaza w cieczy płóczne j. A to znowu powoduje tę niedogodność, że zdolność pochłaniania siarkowodoru przez takie ciecze jest stosunkowo mała. Korzystna okazała się zawartość żelaza w takich cieczach nie przekraczająca 2 kg na m^3 roztworu. Zapomocą takiego roztworu można uwolnić od siarkowodoru około 100 m^3 gazu.

Okazało się, że wyżej wymienionych niedogodności, które dotychczas uniemożliwiały albo ograniczały możność technicznego przeprowadzenia sposobu, można uniknąć, łącząc w dowolny sposób wyżej opisane środki oczyszczania gazów.

Kombinacje te, umożliwiające usuwanie całego amonjaku zawartego w gazie i całego siarkowodoru, jeśli nawet występują one w stosunkach ilościowych mniejszych, niż $2NH_3 : 1H_2S$, można uskuteczniać na następujących zasadach.

Należy przytem uwzględnić, jaki proces ma się przeprowadzić: czy „bezpośredni", „pośredni" czy też „półpośredni".

1. Sposobem „bezpośrednim" nazwano sposób przeprowadzany powyżej punktu rosienia gazu, przyczem skutkiem tego cała zawartość amonjaku pozostaje w gazie i na drodze bezpośredniej dostaje się do aparatu oczyszczającego.

Jeśli taki „bezpośredni" sposób wykonywa się w kilku fazach, to można przytem usuwać część siarkowodoru przed płókaniem gazu roztworami tionianów metali, jednakże nie zapomocą środków, któreby mogły pochłaniać jednocześnie amonjak i siarkowodór. Dlatego też przy bezpośrednim sposobie wstępne płókanie gazu, w celu usunięcia części siarkowodoru, jest możliwe jedynie przy użyciu zawiesiny wodorotlenku żelaza, który z gazu usuwa jedynie siarkowodór. Przytem ilości amonjaku pochłoniętej przez zawiesiny wodorotlenku żelaza można zupełnie nie brać pod uwagę. To płókanie wstępne należy przeprowadzić w ten sposób, żeby usunąć taką ilość siarkowodoru z gazu, opuszczającego płóczkę wstępną, aby pozostała jedynie ilość siarkowodoru, której stosunek do ilości amonjaku nie przekracza $1H_2S : 2NH_3$. Jeśli następnie przemyć gaz roztworem tionianu żelaza albo innym odpowiednim roztworem tionianu metalu (do czego stosuje się również roztwór tionianu cynku albo manganu), to usunięta zostaje z gazu całkowita zawartość amonjaku razem z całym pozostałym siarkowodorem, przyczem z jednej strony tworzy się siarczek metalu *(FeS, ZnS, MnS)*, a z drugiej strony roztwór tionianu amonowego.

Ponieważ wodorotlenek żelaza wykazuje nadzwyczajną zdolność reagowania z siarkowodorem, który dzięki temu daje się bardzo szybko usunąć z gazu, więc taki dwufazowy proces można przeprowadzać, zmieniając kolejność faz. Jeśli więc w tym przypadku przepłókać gaz roztworem tionianu metalu, to roztwór ten usunie z gazu całkowitą zawartą w nim ilość amonjaku oraz pewną ilość siarkowodoru, odpowiadającą wyżej podanemu stosunkowi $2NH_3 : 1H_2S$. W następującej po-

tem fazie przemywania zapomocą wodorotlenku żelaza, usuwa się resztę siarkowodoru tak, iż gaz po tej ostatniej fazie płókania również i w tym przypadku wolny jest zupełnie od amonjaku i siarkowodoru.

Opisany sposób wykazuje jeszcze jedną ważną zaletę, a mianowicie tę, że siarka, tworząca się pod działaniem powietrzem na siarczek żelaza, otrzymany podczas płókania, daje się otrzymywać zupełnie wolna od żelaza. W obu fazach płókania żelazo zawarte w cieczy płócznej przetwarza się na siarczek żelaza *(FeS)*. Jeśli teraz przed regeneracją, mającą na celu otrzymywanie roztworu tionianu żelaza, przez działanie kwasem siarkawym lub zawierającemi go gazami, a z drugiej strony mającą na celu wytworzenie wodorotlenku żelaza przez traktowanie pewnej części cieczy przemywanej powietrzem, miesza się rozmaite zużyte ciecze płóczne, to należy pamiętać, iż przy traktowaniu części cieczy kwasem siarkawym siarczek żelaza ulega rozpuszczeniu, przyczem siarka zawarta w cieczy płócznej pozostaje nierozpuszczona, a zatem — łatwo i tanio można ją usunąć w stanie praktycznie czystym przez odsączenie przed zmieszaniem obu zużytych części cieczy. A zatem przez zmieszanie przed rozdzieleniem w celu regeneracji osiąga się to, że z czasem wszystkie części cieczy stykają się z kwasem siarkawym.

Sposób ten wykazuje jeszcze tę zaletę, że zawartość żelaza w cieczy płócznej może być wielokrotnie wyższa, niż przy pracy z samym wodorotlenkiem żelaza. Jak wspomniano powyżej w ostatnim przypadku 1 m³ cieczy płócznej nadaje się do oczyszczenia 100 m³ gazu, natomiast przy zastosowaniu nowego sposobu, umożliwiającego użycie 10—30 krotnej zawartości żelaza w cieczy płócznej 1 m³ tej cieczy wystarcza do oczyszczenia 10—30 krotnej ilości gazu, a to dlatego, że przy oddzielaniu siarki od żelaza jest rzeczą zupełnie obojętną, jaka jest jeszcze zawartość żelaza w cieczy płócznej, gdyż żelazo zapomocą kwasu siarkawego stale jest przeprowadzane do roztworu.

Przykład I. Gaz z pieca koksowego o temperaturze wyższej od punktu jego rosienia, leżącego zależnie od zawartości wody w przerabianym węglu w granicach 60°—70°, zawierający około 8 g NH_3 i 12 g H_2S w m³, najpierw bez ochłodzenia go poniżej wymienionej temperatury, traktuje się cieczą płóczną, zawierającą 20—60 kg żelaza w 1 m³ w postaci wodorotlenku żelaza. Gaz traci przytem część zawartego w nim siarkowodoru. W danym przypadku należy proces prowadzić w taki sposób, aby usunąć około $^1/_3$ zawartości siarkowodoru. Można to osiągnąć bez dalszych zabiegów, pozostawiając gaz w zetknięciu z cieczą płóczną przez czas odpowiednio krótki. Następnie w urządzeniu płócznem, umieszczonem za pierwszem urządzeniem, traktuje się gaz cieczą płóczną, zawierającą taką samą ilość żelaza w 1 m³ w postaci tionianów żelaza, głównie zaś w postaci tiosiarczanu obok mniejszej lub większej ilości wielotionianów żelaza. Podczas tego płókania gaz uwalnia się zupełnie od całkowitej zawartej w nim ilości amonjaku i od reszty siarkowodoru.

W celu regeneracji obie zużyte ciecze płóczne miesza się najpierw, a następnie dzieli w stosunku 1 : 2. Mniejsza część cieczy płócznej traktuje się następnie tlenem albo gazami zawierającemi tlen, zwłaszcza powietrzem, zaś większą część— kwasem siarkawym albo zawierającemi go gazami. Dzięki temu obie ciecze stają się ponownie zdatne do użytku, przyczem w pierwszym przypadku tworzy się wodorotlenek żelaza i siarka, w drugim — roztwór tionianu żelaza, zawierający również siarkę. Następnie obie ciecze odprowadza się osobno do przewidzianych w tym celu wyżej wspomnianych urządzeń płócznych.

Aby otrzymać w postaci czystej siarkę, tworzącą się pod działaniem powietrza na mniejszą część cieczy płócznej, część cieczy potraktowaną kwasem siarkawym przesącza się przed ponownem odprowadzeniem do urządzenia płócznego, przyczem otrzymuje się siarkę czystą.

Sposób ten można przeprowadzić inaczej, zmieniając kolejność urządzeń płóczných, jak to podano powyżej.

Zamiast żelaza można również stosować cynk lub mangan albo ich mieszaniny ze sobą lub z żelazem.

2. Przy „półpośrednim" sposobie, to jest takim, gdzie gaz najpierw się oziębia do około 35°C, przyczem część zawartego w nim amonjaku ulega wydzieleniu w postaci wody gazowej, amonjak ten otrzymuje się przez destylację w postaci wzbogaconej; usuwanie zawartego w gazie dwutlenku węgla i siarkowodoru nie jest konieczne. Następnie proces płókania prowadzi się w dwóch fazach wyżej opisanym sposobem, przyczem wodę amonjakalną wzbogaconą przez destylację doprowadza się do urządzenia płócznego, pracującego z roztworem tionianu metalu. Również i tutaj niezbędne jest regenerowanie cieczy płócznej w taki sam sposób, jak w punkcie I.

Wodę amonjakalną wzbogaconą przez destylację można wprowadzać do urządzenia płócznego dla gazów, pracującego z roztworem tionianów żelaza, albo też pary zawierające amonjak i wywiązujące się podczas destylacji bez chłodzenia przed urządzeniem płócznem z tionianami metalu, wprowadza się zpowrotem do gazu.

Przykład II. Gaz o tym samym składzie, co w przykładzie I, ochładza się najpierw w znany sposób do temperatury około 30—35°C. Przytem około połowy zawartego w nim amonjaku wydziela się w postaci wody gazowej. Wodę tę destyluje się w znany sposób z dodatkiem wapna, przyczem amonjak ulatnia się z aparatu razem z parą wodną. Jeśli ochłodzony gaz płócze się sposobem opisanym w przykładzie I, to pary destylacyjne, zawierające amonjak, wprowadza się zpowrotem do gazu przed pierwszą albo przed drugą fazą płókania. Osiąga się przytem zupełnie ten sam skutek, jak w przykładzie I. Oczywiście można również zawierające amonjak pary destylacyjne przez oziębienie przeprowadzić w stężony roztwór amonjaku i roztwór ten wprowadzić do fazy procesu, pracującej z tionianami metali.

3. Sposób „pośredni" polega na tem, że gaz tak samo jak w punkcie 2 najpierw się ochładza, przyczem część amonjaku wydziela się w postaci wody gazowej, a pozostały jeszcze w gazie amonjak usuwa się przez wymywanie wodą, poczem obie nieoczyszczone ciecze, zawierające amonjak, poddaje się następnie destylacji w celu otrzymania amonjaku, przyczem można postępować jak w punkcie 2, wprowadzając tak otrzymany amonjak albo w postaci pary albo jako stężony wodny roztwór, ponownie do procesu.

Przykład III. Gaz o składzie opisanym w przykładzie I chłodzi się najpierw, jak w przykładzie II, przyczem część amonjaku wypada w postaci wody gazowej, a amonjak zawarty jeszcze w gazie wypłókuje się wodą. Następnie obie ciecze, zawierające amonjak, destyluje się i otrzymane pary wprowadza się do gazu przed pierwszą lub drugą fazą płókania, albo też pary te przez oziębienie skrapla się na stężony roztwór amonjaku i ten, jak w przykładzie II dodaje się do roztworów tionianów metali, które służą do płókania gazu.

4. Jeśli do płókania gazu stosuje się z jednej strony zawiesiny wodorotlenku żelaza, a z drugiej roztwory tionianów żelaza w kolejnych fazach, to proces można jeszcze znacznie uprościć, stosując oba środki płóczne nie w kolejnych osobnych

fazach, lecz w jednej jedynej fazie w postaci mieszaniny. Taką ciecz płóczną otrzymuje się, mieszając obie różne ciecze płóczne. A więc gaz jest tu płókany cieczą, zawierającą z jednej strony wodorotlenek żelaza w zawiesinie, z drugiej zaś rozpuszczone tionianv metali. Podczas zetknięcia gazu z taką cieczą płóczną, pochłania ona z niego amonjak i siarkowodór we wszelkich stosunkach, przyczem tionian żelaza reaguje z całym zawartym w gazie amonjakiem oraz połową tej ilości siarkowodoru, zaś wodorotlenek żelaza pochłania resztę zawartego w gazie siarkowodoru. Oba związki żelaza przechodzą przytem w siarczek żelaza, który pozostaje jako stała zawiesina w cieczy płóczne j. Zużytą ciecz płóczną, niezdolną już do pochłaniania ani amonjaku ani siarkowodoru, regeneruje się, rozdzielając ją na dwie części, z których jedną zapomocą obróbki kwasem siarkawym albo zawierającemi go gazami, przeprowadza się w tionian żelaza, przyczem siarczek żelaza rozpuszcza się pod działaniem kwasu siarkawego, z drugiej zaś przez działanie powietrzem wytwarza się wodorotlenek żelaza i siarkę. Obie zregenerowane części cieczy miesza się następnie ze sobą i wprowadza ponownie do urządzenia płócznego.

Również i w tym przypadku można wolną siarkę tworzącą się przy regeneracji, otrzymywać w postaci czystej, przesączając część cieczy, potraktowaną kwasem siarkawym, przed złączeniem jej z częścią cieczy obrobioną powietrzem.

Przy otrzymywaniu wodorotlenku żelaza przez działanie powietrzem na część zużytej cieczy stwierdzono niespodzianie, że utlenianiu siarczku żelaza nie przeszkadza w roztworze obecność nawet 50% i więcej tioniamu amonowego, przyczem reakcja zachodzi tak samo, jak gdyby otrzymywanie wodorotlenku żelaza odbywało się w czystej wodzie.

Przykład IV. Gaz o składzie takim samym jak w przykładzie I przemywa się cieczą, zawierającą 10—60 kg żelaza w m^3, z czego $^1/_3$ część w postaci wodorotlenku żelaza, $^2/_3$ w postaci tionianu żelaza. Proces płókania można przeprowadzić zarówno w postaci „bezpośredniego", „półpośredniego" albo „pośredniego" sposobu, opisanych w przykładzie I, II i III. Przytem cała ilość amonjaku zawartego w gazie zostaje związana przez ciecz płóczną, a także zostaje usunięta cała zawartość siarkowodoru, przyczem tionian żelaza pochłania z gazu cały amonjak i połowę tej ilości siarkowodoru, zaś resztę siarkowodoru wiąże wodorotlenek żelaza. W celu zregenerowania zużytej cieczy płóczne j, zawierającej obecnie tioniany amonowe, wolną siarkę i żelazo w postaci *FeS*, dzieli się ją w stosunku 1 : 2 i obie te części regeneruje się osobno: mniejszą część zapomocą obróbki powietrzem, większą przez traktowanie kwasem siarkawym albo zawierającemi go gazami. Następnie ostatnią wymienioną część uwalnia się od zawieszonej w niej siarki zapomocą przesączenia i obie części razem doprowadza się ponownie do urządzenia płócznego.

5. W przypadku zastosowania „pośredniego" sposobu pracy można się posługiwać procesem złożonym, stosując z jednej strony wodorotlenek żelaza, z drugiej tioniany żelaza, przyczem gaz przeznaczony do uwolnienia od amonjaku i siarkowodoru traktuje się naprzemian obydwiema cieczami płócznemi, do czego potrzebne jest również tylko jedno urządzenie płóczne.

W tym przypadku siarkowodór wypłókuje się przez pewien czas jedynie wodorotlenkiem żelaza, przyczem zostają pochłonięte tylko nieznaczne ilości amonjaku. Następnie przemywa się gaz roztworem tionianu żelaza, przyczem całą rozporządzalną ilość amonjaku doprowadza się w postaci stężonej wody amonja-

kalnej. W ten sposób gaz, zawierający więcej siarkowodoru, niż to odpowiada stosunkowi $2NH_3 : 1H_2S$, zostaje całkowicie uwolniony od siarkowodoru, przyczem cała ilość amonjaku uprzednio usunięta z gazu, zostaje przeprowadzona w postać związaną.

W celu regeneracji obie te różne, zużyte ciecze płóczne, zawierające żelazo w postaci siarczku, miesza się ze sobą, a następnie dzieli. Jedną część cieczy traktuje się następnie powietrzem, przyczem tworzy się wodorotlenek żelaza, drugą — kwasem siarkawym lub zawierającemi go gazami, przyczem siarczek żelaza zostaje przeprowadzony w rozpuszczony tionian żelaza.

Łączenie stale obu cieczy nie jest konieczne, lecz wystarcza je uskuteczniać z pewną częścią lub z całkowitą ilością jedynie od czasu do czasu. Dzięki temu siarkę, tworzącą się przy regeneracji, można otrzymywać w postaci czystej, usuwając ją przez odsączenie z części cieczy potraktowanej kwasem siarkawym.

Inny sposób pracy z dwiema różnemi cieczami płócznemi polega na tem, że gaz prowadzi się do przeróbki dwoma lub więcej oddzielnemi strumieniami.

Jeśli przytem stosować sposób pośredni, to część gazu traktuje się cieczą, zawierającą wodorotlenek żelaza, drugą zaś tionianem żelaza, przyczem cały gaz uprzednio wypłókany i wzbogacony przez destylację doprowadza się do roztworu tionianów. Również i tutaj należy w opisany powyżej sposób obie ciecze przed zregenerowaniem od czasu do czasu lub stale zmieszać z jednej strony z powietrzem, z drugiej z kwasem siarkawym lub z zawierającemi go gazami i w celu zregenerowania znowu rozdzielić. Wytworzoną siarkę otrzymuje się tu również w postaci czystej przez przesączenie części cieczy, potraktowanej kwasem siarkawym.

Opisany ostatnio sposób, stosuje się zwłaszcza korzystnie w urządzeniach do mieszania t. j. w przypadkach, gdzie jednocześnie z jednej strony wytwarza się gaz destylacyjny z węgla, a z drugiej gaz generatorowy lub wodny i ten ostatni dodaje się do gazu destylacyjnego w celu jego wypełnienia (rozcieńczenia) i potanienia.

Przy wykonywaniu sposobu „półpośredniego" można naprzemian traktować gaz w celu oczyszczenia z jednej strony wodorotlenkiem żelaza, z drugiej strony tionianami żelaza, lecz nie w opisany sposób, o ile nie należy obrabianego gazu uwolnić od amonjaku. W tym przypadku przed właściwym procesem płókania tylko część zawartości amonjaku zostaje wydzielona w postaci wody gazowej przez ochłodzenie. Wodę tę można wzbogacić przez destylację i przechować na zapas w postaci stężonej. W takim razie traktuje się gaz naprzemian cieczami płócznemi, w których naprzemian przeważa wodorotlenek albo tionian żelaza i do których w razie potrzeby dodaje się stężonej wody amonjakalnej. Zużyte ciecze płóczne, jak opisano powyżej, przed regeneracją obydwoma wyżej kilkakrotnie wymienionemi środkami stale albo od czasu do czasu miesza się, a następnie regeneruje osobno.

Specjalna zaleta techniczna tego sposobu polega na tem, że daje się on z łatwością dostosować do najrozmaitszych warunków ruchu.

Skuteczność tego sposobu jest praktycznie niezależna od wahań w składzie gazu ani od wytwarzania gazu, nawet przy otrzymywaniu gazów różnego rodzaju. Możliwość gromadzenia całego albo części zawartego w gazie amonjaku, w postaci stężonej wody gazowej, niezależnie od właściwego procesu płókania pozwala również nawet podczas naprawy na czasowe zatrzymanie np. jednego lub drugiego urządzenia regeneracyjnego bez

szkody dla procesu oczyszczania gazu.

6. Przy dotychczas opisanych różnych postaciach wykonania sposobu usuwania z gazu amonjaku i siarkowodoru główną rolę odgrywa roztwór tionianów metali, a zwłaszcza roztwór tionianu żelaza, ponieważ usuwa całą ilość amonjaku łącznie z większą częścią siarkowodoru i przeprowadza je w postać związaną, zaś roztwór wodorotlenku żelaza służy jedynie do usuwania siarkowodoru niepochłoniętego przez pierwszy roztwór, a więc jego nadmiaru, przekraczającego stosunek jego do amonjaku $= 2\ NH_3 : 1\ H_2S$.

Wodorotlenek żelaza, jak wynika z poniższego opisu, daje się zastąpić rozmaitemi innemi środkami.

a) Przedewszystkiem można w tym celu stosować roztwór tiosiarczanu z dodatkiem kwasu siarkawego. Pod działaniem kwasu siarkawego na roztwór tiosiarczanu tworzy się związek addycyjny 1 cząsteczki tiosiarczanu i 1 cząsteczki SO_2, z którego można wydzielić zpowrotem kwas siarkawy w postaci niezmienionej. Roztwór ten po dłuższem staniu przetwarza się powoli na roztwór wielotionianów.

Podczas obróbki gazu, zawierającego siarkowodór, roztworem tiosiarczanu, zawierającym kwas siarkawy, roztwór ten pochłania z gazu mniejszą lub większą ilość siarkowodoru, przyczem tworzy się siarka i odtwarza się zpowrotem tiosiarczan. Część tiosiarczanu pod działaniem kwasu siarkawego, niereagującego z siarkowodorem, przekształca się na wielotionian.

Ponieważ do przemywania gazu roztworem tionianu, przy jednoczesnem pochłanianiu amonjaku i siarkowodoru wskazane jest oczywiście rozporządzanie w tej fazie procesu płókania możliwie dużą ilością amonjaku, więc przy usuwaniu części siarkowodoru, którego roztwór tionianu nie może pochłonąć, należy w celu wypłókania z gazu tego nadmiaru siarkowodoru, przekraczającego stosunek $2\ NH_3$ i $1\ H_2S$, tak postępować żeby przytem nie wiązać amonjaku.

Ponieważ jednak taki roztwór tiosiarczanu, zawierający kwas siarkawy, jak również roztwór zawierający wielotioniany, pochłania z gazu także i amonjak, więc stosuje się je w celu usunięcia części siarkowodoru wogóle tylko w sposobie pośrednim, w którym gaz przed właściwem urządzeniem płócznem całkowicie albo prawie całkowicie zostaje uwolniony od amonjaku. Wynikają stąd następujące pośrednie sposoby pracy.

Przez ochłodzenie i przemycie wodą uwalnia się gaz najpierw od amonjaku i otrzymane ciecze amonjakalne poddaje się destylacji, przyczem otrzymuje się stężony roztwór amonjaku. Roztwór ten nie wymaga oczyszczania od kwasu węglowego ani od siarkowodoru. Gaz wolny obecnie od amonjaku, lecz zawierający jeszcze całą ilość siarkowodoru, traktuje się roztworem tiosiarczanu amonowego, do którego w osobnym aparacie doprowadza się kwas siarkawy. Oczywiście można również do gazu wolnego od amonjaku przed przepłókaniem roztworem tiosiarczanu doprowadzić bezpośrednio kwas siarkawy. Podczas płókania gazu roztworem tiosiarczanu roztwór ten pochłania część siarkowodoru, który przytem zostaje przeprowadzony w siarkę, tę zaś można otrzymać w stanie czystym przez odsączenie. Jest przytem obojętne, czy roztwór tiosiarczanu zawiera tylko sole amonowe, czy też także i sole metali. Ilość pochłanianego siarkowodoru można zmieniać w szerokich granicach, a mianowicie przedłużając lub skracając czas płókania, albo zwiększając lub zmniejszając ilość doprowadzanego kwasu siarkawego.

Gaz wolny obecnie od części swego siarkowodoru płócze się w taki sam spo-

sób, jak to opisano poprzednio, roztworem tionianu metalu, do którego doprowadzono w postaci stężonej uprzednio wydzielony amonjak. A zatem gaz zostaje tu uwolniony od reszty swego siarkowodoru, przyczem, jak opisano poprzednio, z jednej strony tworzy się siarczek żelaza, a z drugiej — roztwór tionianu amonowego. Ostatnią zużytą ciecz płóczną regeneruje się znowu w sposób opisany powyżej zapomocą kwasu siarkawego.

Przy wykonaniu tego sposobu w pierwszem stadjum należy usunąć tyle siarkowodoru, ile odpowiada jego nadmiarowi względem stosunku $2\ NH_3 : 1\ H_2S$ w gazie surowym.

b) Roztwór tiosiarczanu, zawierający kwas siarkawy, można zastąpić roztworem wielotionianu zawierającego metal albo wolnego od metalu, przyczem można postępować zupełnie tak samo jak w punkcie a). Można więc w tym celu gaz uwolniony od amonjaku traktować najpierw roztworem wielotionianów, zawierającym 10 — 60% wielotionianów. Roztwór ten zależnie od czasu trwania zetknięcia, pochłania z gazu pewną określoną ilość siarkowodoru, przyczem tworzy się tiosiarczan i wolna siarka. Roztwór tiosiarczanu przeprowadza się następnie przez traktowanie kwasem siarkawym w odpowiednim aparacie, w roztwór wielotionianu, który można ponownie stosować do płókania gazu, zaś utworzoną wolną siarkę można oddzielić przez odsączenie.

Gaz uwolniony w ten sposób od części swego siarkowodoru uwalnia się odeń następnie całkowicie, jak to opisano w przypadku a) (patrz np. również przykład II) przez przemycie roztworem tionianów metali, do którego dodano uprzednio wydzielony amonjak w postaci stężonej.

W celu otrzymywania siarczanów część zużytej cieczy płócznej uwalnia się zapomocą traktowania surowym gazem od żelaza, a następnie po oddzieleniu tworzącego się przytem siarczku żelaza, przerabia się na siarczan i siarkę. To usunięcie zawartości metalu z roztworu przed przeróbką na siarczan i siarkę jest szczególnie ważne przy pracy z roztworami zawierającemi żelazo.

Jeśli mianowicie pozostawić żelazo w roztworze jeszcze podczas otrzymywania siarczanu, to wytworzy się przytem mniej lub więcej siarczku żelaza (FeS_2) nierozpuszczalnego w kwasie siarkawym. Fakt, iż przy wykonaniu dawniejszych sposobów nie uwzględniano tego, jest jedną z najważniejszych przyczyn ich niepowodzenia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania amonjaku i siarkowodoru z gazów, pochodzących z destylacji węgla lub podobnych materjałów, w celu otrzymywania siarczanu amonowego i siarki, znamienny tem, że gaz płócze się najpierw zawiesiną wodorotlenku metalu (np. wodorotlenku żelaza), w celu uwolnienia go od części zawartego w nim siarkowodoru, a następnie roztworem tionianu metalu (tionianu żelaza), aby usunąć resztę siarkowodoru i całą zawartość amonjaku.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że płókanie uskutecznia się powyżej temperatury rosienia gazu, to jest powyżej temperatury, w której zaczyna się skraplać zawarta w gazie para wodna.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że płókanie zapomocą roztworu wodorotlenku metalu prowadzi się tylko do takiego stopnia, żeby usunąć nadmiar siarkowodoru, przekraczający stosunek $2\ NH_3 : 1\ H_2S$.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że obie zużyte ciecze płóczne, zawierające pochłonięty siarkowodór i amonjak, miesza się przed ich regeneracją, a część mieszaniny regeneruje się zapo-

mocą traktowania gazem, zawierającym tlen, zwłaszcza powietrzem, resztę zaś cieczy regeneruje zapomocą traktowania kwasem siarkawym lub zawierającemi go gazami, albo substancjami, które go zawierają lub wywiązują.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że siarkę, tworzącą się podczas oddzielnych regeneracyj zużytych części cieczy płócznej, otrzymuje się, w postaci wolnej lub związanej, przez przesączanie części cieczy, zregenerowanej kwasem siarkawym, przed użyciem tej cieczy ponownie do płókania gazów.

6. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że przy półpośredniej metodzie pracy, przy której gaz ochładza się najpierw poniżej jego punktu rosy, z wydzielającej się wody gazowej zostaje oddestylowana część amonjaku, która następnie w postaci stężonej wody amonjakalnej doprowadza się do roztworu tionianu metalu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że przy „pośrednim" sposobie pracy, polegającym na tem, iż część amonjaku zawartego w gazie wydziela się przez ochłodzenie poniżej temperatury rosy i w ten sposób zostaje wypłókana wodą, gaz płócze się najpierw roztworem wodorotlenku metalu, w celu częściowego usunięcia siarkowodoru, a następnie traktuje się go roztworem tionianu metalu, do którego doprowadza się całą ilość amonjaku z wody gazowej.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że gaz traktuje się roztworem tionianu metalu, zawierającym jednocześnie wodorotlenki metali.

9. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że w przypadku metody pośredniej traktuje się gaz naprzemian z jednej strony roztworem tionianu żelaza z dodatkiem całej ilości amonjaku, poprzednio wydzielonego z gazu, a z drugiej strony wodorotlenkiem żelaza.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tem, że obie zużyte ciecze stale lub od czasu do czasu miesza się, a następnie dzieli w celu regeneracji z jednej strony zapomocą powietrza, a z drugiej zapomocą kwasu siarkawego, przyczem wolną siarkę, tworzącą się podczas regeneracji, oddziela się przez przesączenie części cieczy potraktowanej kwasem siarkawym przed jej ponownem użyciem do płókania gazu.

11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w przypadku półpośredniej metody pracy traktuje się gaz naprzemian cieczami płócznemi, zawierającemi z jednej strony przeważnie tioniany żelaza, z drugiej zaś przeważnie wodorotlenki żelaza.

12. Sposób według zastrz. 1 i 11, znamienny tem, że w przypadku istnienia dwóch lub więcej osobnych strumieni gazu rozmaitego rodzaju, oczyszczanie poszczególnych strumieni odbywa się osobno, przyczem z jednej strony stosuje się ciecze płóczne, zawierające przeważnie lub wyłącznie tioniany żelaza, z drugiej zaś strony, przeważnie lub wyłącznie, wodorotlenki żelaza.

13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tem, że w razie istnienia oddzielnych strumieni gazów różnego gatunku, w przypadku pośredniej lub półpośredniej metody pracy, dla wszystkich strumieni gazu stosuje się tę samą ciecz płóczną, a amonjak niezbędny do oczyszczania gazów wolnych od niego, pobiera się z gazu, zawierającego amonjak.

14. Sposób według zastrz. 1, 6 i 7, znamienny tem, że w przypadku półpośredniej metody pracy, gaz, w celu uwolnienia go od części zawartego w nim siarkowodoru, płócze się nie zawiesiną wodorotlenku metalu (wodorotlenku żelaza), lecz roztworem wielotionianu, a następnie roztworem tionianu metalu (tionianu żelaza), w celu usunięcia pozostałego siarkowodoru.

15. Sposób według zastrz. 1, 6 i 7, znamienny tem, że w przypadku półpośredniej metody pracy, gaz, w celu częściowego uwolnienia od siarkowodoru, płócze się nie zawiesiną wodorotlenku metalu (wodorotlenku żelaza), lecz roztworem tiosiarczanu z dodatkiem kwasu siarkawego, a następnie roztworem tioniantu metalu, aby usunąć resztę siarkowodoru.

Christian Johannes Hansen.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

Druk L. Bogusławskiego i Ski, Warszawa.