



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.04.74 (P. 185558)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.09.77

Opis patentowy opublikowano: 15. 10. 1979

Int. Cl.² C01B 17/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Ziobro, Jerzy Jaworski, Aleksander Izdebski,
Roman Kulczycki

Uprawniony z patentu: Kopalnie i Zakłady Przetwórcze Siarki
im. M. Nowotki „Siarkopol”,
Machów k/Tarnobrzega (Polska)

Sposób otrzymywania siarki z gazów zawierających siarkowodór

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania siarki z gazów zawierających siarkowodór.

W przemyśle przy usuwaniu siarkowodoru z gazów kierowanych do dalszej syntezy, względnie przy utylizacji siarkowodoru pochodzącego z wód trzeciorzędowych i odprężeniowych kopalń eksploatujących złoża siarki, stosując metodę Ferrox, otrzymuje się siarkę koloidalną.

Wiadomo jest również, że siarkowodór i dwutlenek siarki w podwyższonej temperaturze około 300°C przy udziale katalizatora boksytowego albo w temperaturze około 180°C przy katalizatorze z aktywowanego koksu z wytlennienia węgla brunatnego lub w temperaturze pokojowej w obecności wody reagują z sobą z wydzieleniem siarki — zmodyfikowana metoda J.G. Clausa (polski opis patentowy nr 40561).

Siarkę koloidalną otrzymać można również z reakcji H_2S z SO_2 w roztworze wodnym zawierającym 15% NaCl i 4% HCl, przy czym w temperaturze pokojowej roztwór nasycza się SO_2 , a potem przez wprowadzenie H_2S wytrąca się siarkę (opis patentowy RFN nr 1036831).

Siarka koloidalna otrzymana z siarkowodoru metodą Ferrox zawiera znaczną ilość żelaza i z tych względów nie znalazła zastosowania w przemyśle, natomiast sama metoda jest zarzucona jako nieekonomiczna.

Sposób otrzymywania siarki koloidalnej z H_2S i SO_2 w roztworze wodnym w obecności NaCl i HCl

2

z uwagi na periodyczność metody nie ma szerszego zastosowania w przemyśle.

Stosując jako surowiec siarkowodór jako produkt uboczny z procesów odsiarczania gazów lub uzyskany z obróbki chemicznej siarczków oraz 5 dwutlenek siarki uzyskany przez spalanie siarki, siarkowodoru lub prażenia siarczków, można przez dobór odpowiedniego stosunku wyżej wymienionych gazów, odpowiedniego środowiska reakcji, 10 otrzymać siarkę koloidalną o dużym stopniu czystości poszukiwaną na rynku.

Celem wynalazku jest opracowanie ciągłego sposobu otrzymywania siarki elementarnej, która to siarka pod względem rozdrobnienia odpowiada 15 siarce koloidalnej, zawiera również znaczną ilość siarki nierozpuszczalnej w dwusiarczku węgla, jest pozbawiona zapachu i smaku.

Sposób otrzymywania siarki elementarnej — koloidalnej z gazów zawierających siarkowodór według wynalazku polega na wytworzeniu jednolitej mieszaniny gazów, siarkowodoru i dwutlenku siarki, którą to mieszaninę w sposób ciągły wprowadza się do przestrzeni reakcyjnej tak aby utrzymać stały stan nasycenia cieczy reakcyjnej 20 dwutlenkiem siarki. Stan taki uzyskuje się przez utrzymywanie stosunku objętościowego siarkowodoru do dwutlenku siarki w przedziale od 2:1 do 1:1 przy prędkości przepływu gazu przez przestrzeń reakcyjną w granicach od 0,002 m/sek. do 0,7 25 m/sek.

Gazy wprowadzane do przestrzeni reakcyjnej zawierać mogą tlen i dwutlenek węgla, które to gazy nie wpływają ujemnie na wydajność procesu oraz właściwości otrzymanego produktu.

Sam proces wydzielania siarki przebiega w przestrzeni reakcyjnej na silnie rozwiniętej powierzchni styku fazy gazowej z fazą ciekłą, którą to powierzchnię uzyskać można w technice wieloma sposobami, dla przykładu stosując pierścienie Raschiga.

W wyniku przepuszczania gazów w przeciwnym kierunku do cieczy cyrkulacyjnej na silnie rozwiniętej powierzchni zachodzą procesy fizyko-chemiczne absorpcji według równań:



Proces ten przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym przy czym wypadkową temperaturą dla tych dwóch następujących po sobie procesów (1, 2) jest temperatura 30°C.

Nadmiar dwutlenku siarki wpływa zasadniczo na wydajność i kierunek procesu oraz właściwości otrzymanego produktu. Ciecz cyrkulująca po przejściu przez przestrzeń reakcyjną ogrzewa się do temperatury 20°–70°C, najkorzystniej do 40°C. Wydzieloną siarkę oddziela się od cieczy na drodze sedimentacji a następnie przemycza wodą i filtruje.

Siarkę suszy się w temperaturze 30°–80°C, najlepiej w 50°C. Ciecz do dekantacji i filtracji zwraca się do przestrzeni reakcyjnej i podaje w przeciwnym kierunku do przepływającej mieszaniny gazów. Temperatura cieczy wchodzącej w bezpośredni kontakt z mieszaniną gazów zawarta jest w przedziale od 10°–50°C, najlepiej 20°C.

Ciecz cyrkulująca zawiera do 10% związków desocjujących w wodzie na jony siarczanowe względnie halogenowe przy czym uzupełnianie cieczy cyrkulującej w wyżej wymienione związki dokonuje się roztworami zatężonymi, które dodaje się do cieczy przed jej wprowadzeniem do przestrzeni reakcyjnej.

Otrzymana według podanego sposobu siarka koloidalna może zawierać:

od 97–99,99% siarki elementarnej,

od 30–80% siarki nierozpuszczalnej w dwusiarczku węgla. Otrzymana siarka jest bezwonny proszkiem o barwie jasnożółtej.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie siarki koloidalnej, nierozpuszczalnej, z siarkowodoru otrzymanego w procesach odsiarczania, przy czym otrzymana siarka charakteryzuje się dużym stopniem czystości.

Otrzymana siarka ze względu na zawartość siarki nierozpuszczalnej ma szczególnie zastosowanie w przemyśle gumowym ponieważ w przeciwieństwie do siarki rozpuszczalnej nie daje wykwitów na powierzchniach wulkanizatorów z tych też względów używa się jej między innymi do produkcji opon radialnych i zabawek dziecięcych.

Metoda według podanego sposobu umożliwia również utylizację siarkowodoru z gazów zawiera-

jących tlen i dwutlenek węgla i z tego względu jest szczególnie przydatna do utylizacji siarkowodoru pochodzącego z wód trzeciorzędowych i odprężniowych kopalń siarki.

Siarka koloidalna otrzymywana z siarkowodoru pochodzącego z wód kopalnianych z uwagi na dużą czystość surowca to jest siarkowodoru, charakteryzuje się wysokim stopniem czystości wynoszącym 99,99%.

Przykład. W przestrzeni reakcyjnej o silnie rozwiniętej powierzchni przepuszczono w przeciwnym kierunku do cieczy cyrkulacyjnej w jednorodnej mieszaninie 50 m³ gazu zawierającego 1,72 kg H₂S oraz 25 m³ gazu zawierającego 1,64 kg SO₂. Temperatura gazów na wlocie do przestrzeni reakcyjnej wynosiła 40°C. Ciecz cyrkulująca zawierała 5% NaCl a jej temperatura wynosiła 30°C.

Otrzymaną w wyniku reakcji zawiesinę siarki po jej zsedymetowaniu odwirowano i wysuszono w temperaturze 60°C. Otrzymano 2,31 kg jasnożółtego proszku, który zawierał: 99,99% — siarki elementarnej, powyżej 30% — siarki nierozpuszczalnej w dwusiarczku węgla.

Wykonanie sposobu według wynalazku jest przedstawione na załączonym rysunku, który przedstawia schemat aparaturowy procesu.

Gazy zawierające siarkowodor i dwutlenek siarki wprowadza się do mieszalnika 1 a następnie przewodem 2 do reaktora 3 zraszanego cieczą cyrkulującą, w przeciwnym kierunku do przepływających gazów. Gazy po przejściu przez reaktor lub przez zespół reaktorów połączonych szeregowo kierowane są do atmosfery 4 natomiast siarka zawieszona w postaci drobnych cząsteczek w wodzie spływa przewodem 5 do ogrzewanego zbiornika pośredniego 6.

Ze zbiornika pośredniego zawiesinę siarki kieruje się przewodem 7 do sedimentatora 8, lub zespołu sedimentatorów — zagęszczaczy, gdzie następuje rozdział między fazą ciekłą a stałą.

Sklarowaną ciecz odprowadza się górą z sedimentatora przewodem 9 do zbiornika cyrkulacyjnego 10 natomiast koagulat siarki, odbierany dołem z sedimentatora, spływa przewodem 11 do filtra próżniowego 12 do którego doprowadzana jest woda do przemywania siarki. Filtrat odprowadza się przewodem 13 do zbiornika cyrkulacyjnego, natomiast siarkę po procesie filtracji poddaje się suszeniu w suszarce rozpyłowej względnie tunelowej 14. Ze zbiornika cyrkulacyjnego, do którego doprowadza się roztwory uzupełniające, ciecz podawana jest w sposób ciągły przewodem 15 do zespołu zraszającego reaktor.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania siarki z gazów zawierających siarkowodor polegający na utlenianiu siarkowodoru dwutlenkiem siarki w środowisku wodnym w obecności związków zawierających anion siarczanowy lub halogenowy, **znamienny tym**, że do przestrzeni reakcyjnej wprowadza się w sposób ciągły jednorodną mieszaninę gazów zawierającą siarkowodor i dwutlenek siarki w stosunku gwa-

5

rantującym stałe utrzymanie stanu nasycenia cieczy reakcyjnej dwutlenkiem siarki, przy czym gazy zawierają ewentualnie tlen i dwutlenek węgla, po czym uzyskaną mieszaninę poreakcyjną ogrzewa się do temperatury 20—70°C, korzystnie 40°C, oddziela powstałą siarkę koloidalną, a ciecz chłodzi do temperatury 10—50°C, korzystnie 20°C, zawraca do przestrzeni reakcyjnej i podaje w przeciwnym kierunku przepływającej mieszaniny gazów, przy czym prędkość liniową przepływu gazów w przestrzeni

6

reakcyjnej ustala się w granicach od 0,002 m/sek. do 0,7 m/sek. a ilość związków zawierających jon siarczanowy lub halogenowy w cieczy reakcyjnej wynosi do 10%.

- 5 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę poreakcyjną po oddzieleniu z niej siarki koloidalnej zwraca się do przestrzeni reakcyjnej z pominięciem fazy ogrzewania, a następnie schładzania korzystnie przy temperaturze cieczy około 30°C.

