

I października 1927 r.

URZĄD PATENTOWY

C10K 1/12²
BIBLIOTEKAUrząd Patentowy
Biuro Głównego Rejestru

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 6155.

Kl. 26 d 8.

Sylvain Coulier
(Schaerbeek-Bruxelles, Belgja).

Sposób oczyszczania gazów.

Zgłoszono 17 października 1925 r.

Udzielono 25 października 1926 r.

Pierwszeństwo: 18 października 1924 r. dla zastrz. 1; 17 lipca 1925 r. dla zastrz. 2 (Belgja).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oczyszczania gazów, w celu usunięcia z nich związków siarkowych i cyjanowych, jak np. siarkowodoru i kwasu cyjanowodorowego, lub innych składników szkodliwych, i polegającego na pochłanianiu owych domieszek zapomocą roztworu alkalicznego, który można regenerować i stosować ponownie do oczyszczania gazów.

Zastosowanie w tym celu alkaliów i ich węglanów lub mieszaniny tych związków jest już znane; znane jest również doprowadzanie roztworów oczyszczających w obecności jednego ze związków żelaza, mającego zdolność wiązania siarki w postaci siarczku żelaza, który oddziela się, lub też stosowanie, jako czynnika oczyszczającego,

roztworu alkalicznego, zawierającego w postaci zawiesiny związek żelaza, przyczem utworzony siarczek żelaza oddziela się od roztworu alkalicznego przed regeneracją tegoż, przeprowadzaną np. zapomocą przepuszczania strumienia powietrza.

W tych znanych sposobach cyjaniu pozostałego w roztworze w postaci cyjanku alkalicznego lub żelazo-cyjanku alkalicznego nie można było odzyskać zpowrotem lub oddzielić częściowo inaczej jak tylko zapomocą regeneracji powietrznej.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oczyszczania gazów, który pozwala odzyskać nie tylko siarkę, lecz również bezpośrednio i cyjan w postaci produktów wartościowych, mianowicie w postaci błękitu pr-

skiego lub żelazocyjaniku żelazawego o znacznym stopniu czystości.

Sposób, stanowiący przedmiot wynalazku niniejszego, pozwala stosować wszelkie roztwory alkaliczne zawierający związek żelaza w postaci zawiesiny, lub też oddziaływać tym związkiem żelaza na gaz po pochłonięciu związków siarkowych i cyjanowych.

Wynalazek niniejszy polega na tem, że proces oczyszczania posiada stadium, podczas którego, po oddzieleniu siarczku żelaza, roztwór, zawierający żelazocyjanek alkaliczny, traktuje się związkiem żelaza w obecności kwasu węglowego lub żelaza nawęglonego w celu osadzenia żelazocyjaniku żelazowego lub żelazawego, który oddziela się przed regeneracją oczyszczającej cieczy alkalicznej, używanej następnie ponownie.

Wynalazek ponadto ma na celu odzyskiwanie zpowrotem kwasu węglowego w procesie regeneracji roztworu węglanów kwaśnych, otrzymanego po oddzieleniu żelazocyjaniku żelaza i wykorzystanie tegoż kwasu w stadium osadzania żelazocyjaniku żelaza.

Załączone rysunki przedstawiają przykłady wykonania wynalazku niniejszego.

Jak to urwidoczniłono na fig. 1, gaz (np. gaz koksowniczy lub świetlny), uwolniony uprzednio w sposób zwykły od zawartych w nim smoły i amoniaku, doprowadza się jak zwykle, u spodu kolumny 1, gdzie, napotykając ług oczyszczający, np. roztwór Na_2CO_3 , doprowadzany do części górnej kolumny, oczyszcza się i w stanie oczyszczonym uchodzi z części górnej kolumny. Ług oczyszczający, który spływa nadół kolumny 1, po pochłonięciu siarkowodoru, kwasu cyjanowodorowego i części kwasu węglowego zawartego w gazie przemysłowym zawiera, jak wiadomo wodorosiareczek sodowy $NaHS$, cyjanek sodowy $NaCy$ i kwaśny węglan sodowy $NaHCO_3$ i nadmiar węglanu kwaśnego lub obojętnego.

W celu związania zawartych w ługu o-

czyszczającym siarki i cyjanowodoru roztwór ten doprowadza się przewodem 2 do mieszkadła 3, gdzie miesza się on dokładnie ze związkiem żelaza, np. z wodorotlenkiem żelazawym $Fe(OH)_2$ dopływającym do mieszkadła w ilości wystarczającej do związania całej ilości siarki i cyjanowodoru. Wodorotlenek żelaza doprowadza się przewodem 29, najkorzystniej w postaci gąszczu wodnistego, który przygotowuje się w zbiorniku dekantacyjnym 28.

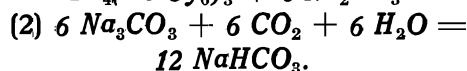
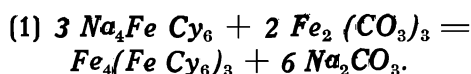
Otrzymany roztwór, zawierający w postaci zawiesiny osad siarczku żelazawego i nadmiar lekkiego wodorotlenku żelazawego, odpływa z mieszkadła 3 przewodem 4 do naczynia dekantacyjnego 5. Ciecz dekantacyjna, wypływająca z naczynia 5, zawiera żelazocyjanek sodowy (Na_4FeCy_6), węglan sodowy (Na_2CO_3) i kwaśny węglan sodowy ($NaHCO_3$), podczas gdy siareczek żelazawy (FeS), jako osad, usuwa się z naczynia dekantacyjnego wraz z nadmiarem odczynnika w postaci błota.

Roztwór żelazocyjaniku sodowego skierowuje się przewodem 6 do mieszkadła 7, które ze swej strony przewodem 8 zasila się węglanem żelazawym. Ciecz zawierająca węglany żelaza skierowuje się przewodem 9 do płóczki obrotowej 10 (np. typu Standard). Do tej ostatniej dopływa kwas węglowy (CO_2) i miesza się dokładnie z cieczą. Nadmiar kwasu węglowego, zmieszany ewentualnie z gazem obojętnym, uchodzi z płóczki przelotem p. Kwas węglowy może pochodzić z jakiegokolwiek źródła.

Obróbka kwasem węglowym ma na celu rozpuszczenie związków żelaza, użytych jako odczynnik, i w ten sposób uczynić je zdolniejszymi do reagowania z rozpuszczonym żelazocyjanikiem sodowym i utworzenia wskutek tego żelazocyjaniku żelazowego. Kwas węglowy ponadto służy do przeprowadzenia węglanu sodowego, gotowego już przedtem lub utworzonego dopiero wskutek reakcji węglanu żelazawego z żelazocyjanikiem sodowym, w kwaśny węglan,

w tym mianowicie celu, aby uniknąć działania, niekiedy zbyt gwałtownego, rzeczonego węglanu sodowego na żelazocyjanek żelazowy. Ponadto, wskutek nawęglania roztworu, wodorotlenek sodowy, jaki mógłby się utworzyć działaniem wodorotlenku żelaza, przechodzi początkowo w węglan, dzięki czemu nie ma obawy, aby wodorotlenek sodowy rozłożył utworzony żelazocyjanek żelazowy.

Reakcje tworzenia się żelazocyjanu żelazowego można wyrazić zapomocą następujących równań:



Jak wynika z równania, i co jest bardzo prawdopodobne, węglan żelaza działa w postaci węglanu żelazowego $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ gdyż utworzony osad węglanu żelaza odciąga kwas węglowy, przyczem stwierdzono, że im bardziej węglan odciąga kwas węglowy, tem energiczniej działa na roztwór żelazocyjanu alkalicznego.

Roztwór kwaśnego węglanu, zawierający w postaci zawiesiny żelazocyjanek żelaza, usuwa się z płóczki 10 przewodem 11 do naczynia dekantacyjnego 12. Osad żelazocyjanu żelaza usuwa się z dna naczynia 12 w postaci niebieskiego błota i kieruje przewodem 13 do cedzidła obrotowego 14, które następnie spuszcza w postaci masy, wysuszonej w stopniu większym lub mniejszym. Ciecz po oddzieleniu osadu przewodem 15 dodaje się do klarowanej cieczy odstającej, wypływającej z naczynia dekantacyjnego, i łącznie z nią przewodem 16 skierowuje się do pompy 17, która przewodem 18 tłoczy ją na szczyt wieży 19. W wieży tej przepuszcza się przez roztwór kwaśnego węglanu alkalicznego w celu regeneracji na obojętny węglan silny strumień powietrza, doprowadzony u

dołu wieży zapomocą dmuchawy 20 i przewodu 21. Regenerację tę można przyspieszyć, ogrzewając roztwór uprzednio, używając do przedmuchiwania powietrza ogrzanego, lub stosując oba te środki jednocześnie. Pompa 22 przetłacza regenerowany roztwór alkaliczny przewodem 23 do kolumny absorbcyjnej 1, w której roztwór zostaje użyty ponownie.

Rozumie się, że w innej postaci zastosowania wynalazku, związek żelaza, służący do przekształcenia siarki i cyjanu odpowiednio na siarczek i żelazocyjanek alkaliczny, można by dodać w sposób znany do roztworu alkalicznego przed wejściem tegoż do kolumny absorbcyjnej, wskutek czego odczynnik pochłaniający składałby się np. z wodorotlenku żelaza, znajdującego się w postaci zawiesiny w roztworze węglanu alkalicznego.

W tym wypadku mieszało 3 usuwa się zupełnie lub włącza w przewód 23.

W sposobie wykonania wynalazku niniejszego, najbardziej korzystnym, kwas węglowy lub mieszanina, zawierająca powietrze i kwas węglowy, pochodzący z prowadzonej w naczyniu 19 zapomocą powietrza regeneracji roztworu kwaśnego węglanu alkalicznego, otrzymanego po oddzieleniu żelazocyjanu żelazowego, skierowuje się, jak to zaznaczono linią kreskowaną na fig. 1, do płóczki 10 w celu użycia go do nawęglania w fazie osadzania żelazocyjanu żelazowego.

W tym wypadku działanie utleniające powietrza można wykorzystać do wytwarzania żelazocyjanu żelazowego dzięki utlenianiu utworzonego ewentualnie żelazocyjanu żelazowego.

W sposobie wykonania wynalazku niniejszego, uwidocznionym na fig. 2 na której jedne i te same części oznaczone są temi samemi odnośnikami, roztwór kwaśnego węglanu regeneruje się po oddzieleniu żelazocyjanu żelaza bądź całkowicie, bądź częściowo, zapomocą zobojętniania wodoro-

tlenkiem żelazawym lub żelazowym. Roztwór kwaśnego węglanu, dopływający przewodami 15 i 16, skierowuje się do mieszadła 24, do którego dopływa, np. wodorotlenek żelazawy, najkorzystniej w postaci gąszczu, wskutek czego tworzy się węglan żelaza, mając postać zawiesiny. Mieszaninę tę przewodem 25 odprowadza się do naczynia dekantacyjnego 26. W ten sposób roztwór kwaśnego węglanu można zubożyć całkowicie, i w postaci roztworu węglanu obojętnego skierować z naczynia dekantacyjnego 26 przewodem 18 do pompy 22, która przewodem 23 tłoczy go do kolumny absorpcyjnej 1. Węglan żelaza, odpływający z dna naczynia 26 przewodem 27, skierowuje się do mieszadła 7 w celu wykorzystania go do osadzania żelazocyjanku żelaza.

Roztwór kwaśnego węglanu w mieszadle 24 zubożeniu się tylko częściowo, aby wytworzyć tylko taką ilość węglanu żelaza, jaka jest ściśle niezbędna do wytwarzania żelazocyjanku żelaza w mieszadle 7 i płócie 10.

Wobec tego roztwór węglanu kwaśnego, wypływający z naczynia dekantacyjnego 26, można zubożyć tylko częściowo, na przykład zapomocą powietrza, jak i w przykładzie poprzednim, przyczem kwas węglowy lub mieszanina powietrza i kwasu węglowego, wytwarzająca się podczas tej reakcji, skierowuje się, jak i w przykładzie poprzednim, do płóci 10. W wypadku gdy w mieszadle 24 zubożeniu się lub izregeneruje więcej węglanu żelaza, niż to potrzeba do osadzania żelazocyjanku żelaza, nadmiar jego przelewa się do mieszadła 3 w celu osadzania siarczku żelaza. Skoro w mieszadle 24 zubożenie będzie doprowadzone do końca, natenczas węglan żelaza można pozostawić w regenerowanym roztworze alkalicznym w postaci zawiesiny i mieszaninę tę użyć jako pochłaniacz w kolumnie 1. W dwóch ostatnich wypadkach węglan żelaza, użyty w mieszadle 3 lub będący w postaci zawiesiny podczas stadium pochłaniania w ko-

lumnii 1, nie powinien odciągać kwasu węglowego, gdyż prowadziłoby to do tworzenia się podczas wydzielania siarczku żelaza i żelazocyjanku żelazawego lub żelazowego. Aby uniknąć tej niedogodności węglan żelaza, użyty do osadzania siarczku żelaza w mieszadle 3, należy zubożyć, dodając do niego, np. w nieznacznej ilości, ługu sodowego. W tym samym celu do zawiesiny alkalicznej węglanu żelaza, użytej w kolumnie absorpcyjnej 1 można dodać uprzednio ługu sodowego w ilości wystarczającej do zubożenia wolnego kwasu węglowego, który mógłby być odciągnięty od węglanu żelaza, będącego w postaci zawiesiny w roztworze węglanu obojętnego.

To dodawanie alkaliów wykazuje ponadto i tę korzyść, że w ten sposób równowazy się straty alkaliów, jakich nie można uniknąć podczas procesu, przyczem do przeprowadzenia ługu w węglan można zużyć wolny kwas węglowy pochłaniany z gazu oczyszczonego w kolumnie absorpcyjnej 1, lub też można go zaczerpnąć z jakiegokolwiek źródła obcego w stadium osadzania żelazocyjanku żelazowego.

Drugi sposób wykonania i zastosowania wynalazku niniejszego wykazuje ponadto i tę wyższość, iż można ją zastosować do istniejących instalacji, stosowanych w znanych sposobach oczyszczania gazu, w których powietrze, użyte do regeneracji, wchłaniało związki siarkowe i cyjanowe i unosiło je dotychczas do atmosfery. W tych wypadkach powietrze to, zawierające związki siarkowe i cyjanowe lub tylko te ostatnie, oczyszcza się, stosownie do wynalazku niniejszego, w celu odzyskania zpowrotem cyjanowodoru w postaci żelazocyjanku żelaza.

W każdym z tych wypadków proces można prowadzić w ten sposób, aby ilość związków żelaza, dodawana w celu osadzania siarczku żelaza, była nieco większa, niż to potrzeba do całkowitego związania siarki, podczas gdy ilość związków żelaza, dodana w celu osadzania żelazocyjanku żelaza,

winna być nieco mniejsza, niż to potrzeba do związania całej ilości cyjanu. W ten sposób podczas osadzania żelazocyjanu żelaza osiąga się z jednej strony zupełną nieobecność siarki, z drugiej zaś strony unikną w osadzonym żelazocyjanu żelaza nadmiaru związków żelaza, dzięki czemu otrzymuje się czysty produkt handlowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania gazów a mianowicie usuwania z gazu siarkowodoru i kwasu cyjanowodorowego lub innych składników, zapomocą pochłaniania rzeczonych składników roztworem alkalicznym zawierającym związek żelaza lub mającym zdolność wiązania w obecności związku żelaza siarki w postaci siarczku żelaza, z następną regeneracją roztworu alkalicznego w celu ponownego jego stosowania, znamienny tem, że proces oczyszczania posiada stadium, podczas którego po oddzieleniu siarczku żelaza roztwór alkaliczny, zawierający żelazocyjanek alkaliczny, traktuje się związkiem żelaza w obecności gazowego kwasu węglowego lub węglanem żelaza, w celu osadzania żelazocyjanu żelaza, który od-

dziela się przed regeneracją roztworu alkalicznego, stosowanego ponownie do oczyszczania gazu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że kwas węglowy lub mieszanina powietrza i kwasu węglowego, otrzymywana podczas regeneracji roztworu kwaśnego węglanu, otrzymywanego po oddzieleniu żelazocyjanu żelaza, stosuje się ponownie w stadium osadzania tegoż.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że regenerację roztworu kwaśnego węglanu, otrzymywanego po oddzieleniu żelazocyjanu żelaza, uskutecznia się bądź całkowicie, bądź częściowo zapomocą zubożenia wodorotlenkiem żelazawym lub żelazowym, stosowanym w stadium osadzania żelazocyjanu żelaza.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3, znamienny tem, że zastosowany jest do regeneracyjnego powietrza używanego w sposobach znanych do oczyszczania gazów, bez względu na to, czy zawiera ono związki siarkowe i cyjanowe, czy też tylko te ostatnie.

Sylvain Coulier.
Zastępca: M. Skrzyplowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1

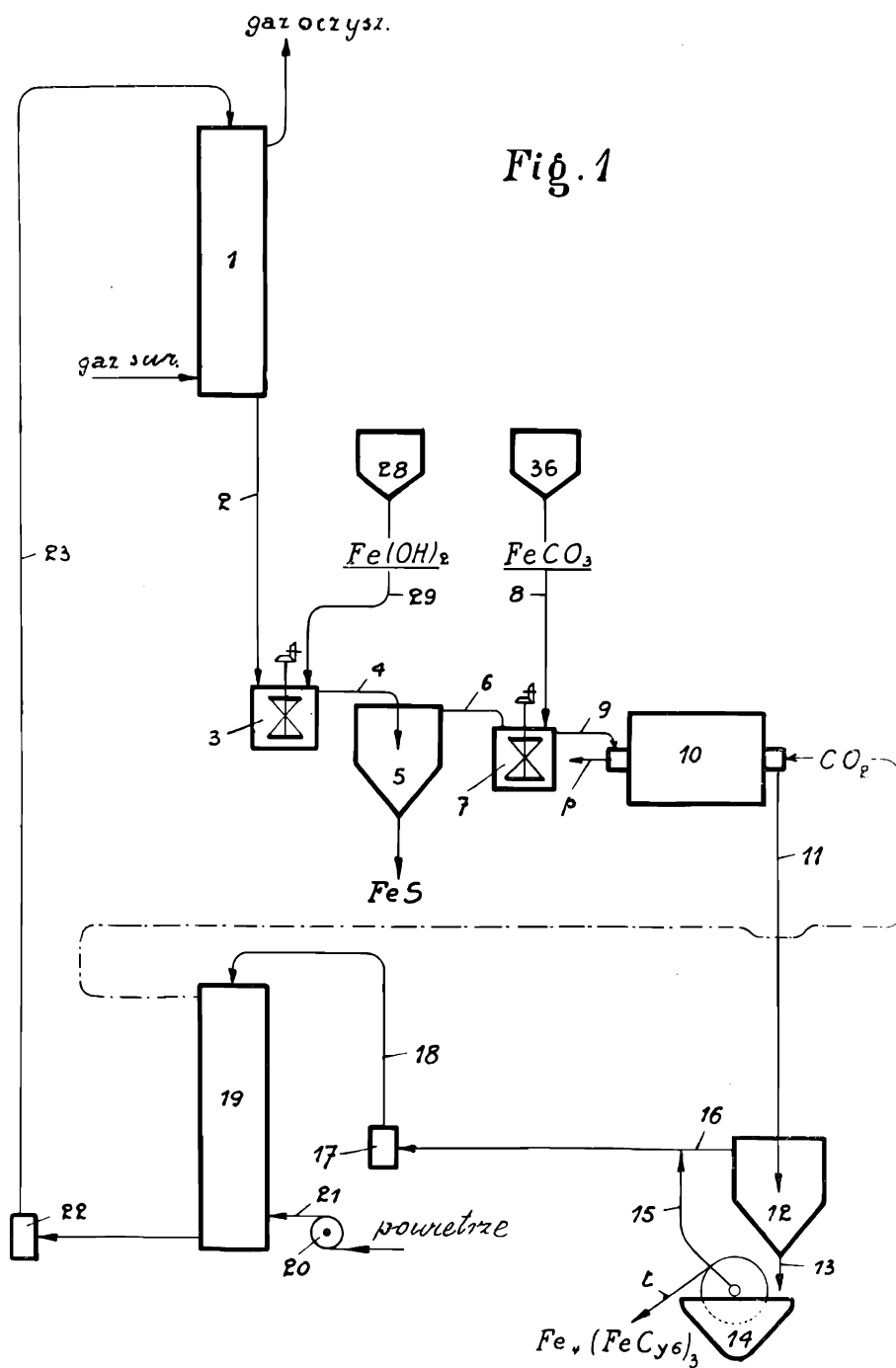


Fig. 2

