

C/NOk 19/10



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46590

Kl. 26 d, 9/02

Kl. internat. C 10 k

Vetrocoke S. p. A.

Porto Marghera, Wenecja, Włochy

Sposób usuwania i regenerowania dwutlenku węgla z mieszaniny gazów

Patent trwa od dnia 5 stycznia 1960 r.

Pierwszeństwo: 16 stycznia 1959 r. (Włochy).

We włoskich opisach patentowych nr 545.908 i nr 565.853 opisano sposób usuwania dwutlenku węgla z mieszanin gazów na drodze absorpcji i regeneracji przy zastosowaniu cieczy absorbującej, zawierającej węglany metalu alkalicznego i inne podobne sole jak fosforany, borany itd. oraz tlenek trójwartościowego arsenu.

Sposób według wynalazku dotyczy, tak jak włoski patent 545.908, jedynie usuwania dwutlenku z mieszaniny gazów nie zawierającej siarkowodoru, ewentualnie uwolnionej od siarkowodoru.

Jak wykazano w tym patencie obecność tlenku arsenawego w roztworach od absorpcji ułatwia w znacznej mierze absorpcję dwutlenku węgla. Aktywujące działanie tlenku arsenawego nie stoi w żadnym stosunku do ilości tlenku arsenawego i już w małym stężeniu jest

bardzo znaczne, zaś przy wzroście stężenia zwiększa się w mniejszym stopniu.

Praktycznie najwyższą wartość osiąga wtedy, gdy stężenie tlenku arsenawego odpowiada tworzeniu się ortoarsenu ze znajdującymi się w roztworze alkaliami.

Stwierdzono, że korzystne działanie tlenku arsenawego w roztworach do absorpcji oprócz usuwania dwutlenku węgla w stadium absorpcji występuje w znacznie większym stopniu w stadium regeneracji. Szczególnie stwierdzono, że obecność tlenku arsenawego wybitnie ułatwia usuwanie dwutlenku węgla, tak że można to przeprowadzić skutecznie, stosując środki do odgazowania dwutlenku węgla, dotychczas nie uznawane jako odpowiednie w skali przemysłowej.

Korzystny wpływ tlenku arsenawego na usuwanie dwutlenku węgla w stadium regeneracji jest prawdopodobnie związany z faktem, że

ułatwia on przechodzenie dwutlenku węgla z fazy ciekłej do fazy gazowej, obniżając opór warstwy ciekłej prawdopodobnie wskutek szybkiego zachodzenia reakcji ubocznych, związanych z obecnością tlenku arsenawego.

Wiadomo, że usuwanie dwutlenku węgla w stadium regeneracji za pomocą alkalicznych roztworów absorpcyjnych nieaktywowanych tlenkiem arsenawym prowadzi się korzystnie tylko przez ogrzewanie roztworów do wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym, podczas gdy usuwanie dwutlenku węgla w inny sposób, np. w temperaturach niższych od temperatur wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym za pomocą gazów desorbujących lub w próżni zachodzi niecałkowicie i nie daje zadowalających wyników pod względem przemysłowym, ponieważ roztwory w stadium absorpcyjnym są nieodpowiednie do usuwania dwutlenku węgla w rozmiarach, wymaganych w skali przemysłowej.

Wiadomo dalej, że przyczyna tego polega na tym, że usuwanie dwutlenku węgla zachodzi skutecznie jedynie w wyższych temperaturach, takich jak temperatura wrzenia, gdy roztwór wykazuje dostateczną prężność par dwutlenku węgla.

W sposobie według wynalazku usuwanie dwutlenku węgla w obecności tlenku arsenawego przebiega korzystnie pod względem przemysłowym, przy czym roztwór z regeneracji nadaje się bardzo dobrze do usuwania dwutlenku węgla w stadium absorpcji, nawet gdy dwutlenek węgla usuwa się poniżej temperatury wrzenia przy ciśnieniu atmosferycznym, to znaczy w temperaturze poniżej 100 — 105°C, a nawet w temperaturze pokojowej, to jest nawet wtedy gdy roztwory nie wykazują wysokiej prężności par dwutlenku węgla.

Dalsza bardzo ważna korzyść usuwania dwutlenku węgla z prowadzenia procesu w niższej temperaturze, przy mniejszym zużyciu ciepła niż przy ogrzewaniu do wrzenia, polega na tym, że roztwór między stadium absorpcji i stadium regeneracji krąży w węższym zakresie temperatur, a więc przy mniejszym zużyciu ciepła. Zwiększenie temperatury roztworu tylko o 5—7°C między obydwoimi stadiami gwarantuje doskonałą regenerację.

W stadium regeneracji w niższej temperaturze jako środek desorbujący stosuje się przeważnie strumień gazu. W przypadku wstępnego ogrzewania i zwilżania gazu osiąga się dalsze obniżenie zużycia ciepła. Celowe jest stosowanie powietrza jako środka desorbującego, jednak przy stosowaniu odpowiednich środków

zabezpieczających przed szkodliwym działaniem tlenu zawartego w powietrzu, które dalej będą omówione.

Wymienione korzyści związane z obecnością bezwodnika arsenawego w roztworach absorbujących, są wyjaśnione dalej na podstawie szeregu porównywalnych prób prowadzonych w półtechnicznym urządzeniu, specjalnie do tego celu wyposażonym. Urządzenie składa się z wieży absorpcyjnej o średnicy 0,4 m i wysokości użytkowej 15 m oraz wieży regeneracyjnej o średnicy 0,6 m i wysokości użytkowej 15 m. Urządzenie jest dostosowane do usuwania dwutlenku węgla przez ogrzewanie do wrzenia lub desorpcję za pomocą powietrza o temperaturze niższej od temperatury wrzenia. Przeprowadzono cztery szeregi prób w różnych warunkach. Odwęglono przy stopniowym doprowadzaniu pod ciśnieniem 11 atm. gaz z konwersji zawierającej około 16 — 18% dwutlenku węgla i całkowicie wolny od siarkowodoru. W pierwszym szeregu prób przeimywno gaz roztworem węglanu potasowego, zawierającego 200 g K_2O /litr, który regenerowano przez ogrzewanie do wrzenia, przy czym ilość roztworu była dostosowana do absorbowania 15 — 16 Nm^3 dwutlenku węgla/ m^3 . W drugim szeregu prób stosowano taki sam roztwór węglanu, aktywowany za pomocą tlenku arsenawego, zawierającego 200 g K_2O /litr i 140 g As_2O_3 /litr. Roztwór, jak podano wyżej, zregenerowano przez ogrzewanie do wrzenia, przy czym ilość roztworu była dostosowana do pobierania 21—28 Nm^3 dwutlenku węgla/ m^3 . W trzecim szeregu prób, roztwór węglanu taki sam jak w pierwszym szeregu prób regenerowano w temperaturze niższej od temperatury wrzenia, przez desorpcję za pomocą powietrza, przy czym ilość roztworu była dostosowana do absorbowania 11 — 15 Nm^3 dwutlenku węgla/ m^3 . W czwartym szeregu prób roztwór ortoarsenu całkowicie podobnego do wymienionego przy drugim szeregu prób, regenerowano w temperaturze poniżej temperatury wrzenia, przez desorpcję powietrzem, przy czym ilość roztworu była dostosowana do pobierania 18 — 22 Nm^3 dwutlenku węgla/ m^3 . W próbach, w których regenerację prowadzono przez ogrzewanie do wrzenia, ilość doprowadzanego ciepła wynosiła 50 kg pary/ m^3 obiegowego roztworu. W próbach, w których regeneracja następowała za pomocą strumienia powietrza, absorpcję prowadzono w temperaturze 60°C, a regenerację w 75°C, a w czasie jednej próby nawet w temperaturze 85°C.

Wyniki podaje tablica 1, która obejmuje blica 2, trzeciego i czwartego szeregu prób pierwsze dwa szeregi prób przy prowadzeniu przy prowadzeniu regeneracji w temperaturze regeneracji przez ogrzewanie do wrzenia, a ta- niższej od temperatury wrzenia.

Tablica 1

Regeneracja przez ogrzewanie do wrzenia

Roztwór węglanu potasowego, zawierający 200 g K ₂ O/litr						
Dopływ gazu Nm ³ /go-dzinę	Dopływ roztworu m ³ /godzinę	Analiza CO ₂ % objętościowy		Ilość Nm ³ absorbowa- nego CO ₂ /m ³ roztworu	CO ₂ /K ₂ O stosunek mó- lowy w rege- nerowanym roztworze	Zużycie pary do regeneracji kg/Nm ³ ab- sorbowanego CO ₂
		wlot	wylot			
200	1,9	16,4	1,0	16,5	1,28	3,0
400	3,7	17,8	3,9	15,7	1,36	

Roztwór arseninu potasowego, zawierający 200 g K₂O/litr i 140 g As₂O₃/litr

200	1,65	17,4	0,05	21	1,00	2,5
400	2,50	16,4	0,10	25,5	1,15	1,95
1000	6,15	17,4	0,40	28	1,10	1,80

Tablica 2

Regeneracja w temperaturze poniżej temperatury wrzenia za pomocą powietrza

Roztwór węglanu potasu zawierający 200 g K ₂ O/litr								
Dopływ gazu Nm ³ /godzinę	Dopływ roztwo- ru m ³ /godzinę	Temperatura 0°C		Analiza CO ₂ % objętościowy		Ilość Nm ³ ab- sorbowanego CO ₂ /m ³ roztwo- ru	CO ₂ /K ₂ O stosu- nek molar- ny w regenerowa- nym roztworze	Ciepło rege- racji kal/Nm ³ absorbowanego CO ₂
		roztwór ab- sorp- cyjny	roztwór rege- nero- wany	wlot	wylot			
200	1,8	60	75	18,6	5,4	15,1	1,53	1000
400	3,7	60	75	18,0	8,0	11,7	1,58	1400

Roztwór arseninu potasowego, zawiera jący 200 g K₂O/litr i 140 g As₂O₃/litr

200	1,9	60	75	17,2	0,14	18	1,04	830
400	4,0	60	75	22,8	0,30	22,5	1,16	670
1050	8,5	60	65	18,2	2,20	20	1,31	250

Powyższe dane wykazują znaczną korzyść wynikającą z obecności bezwodnika arsenawe- go w roztworach absorpcyjnych. Porówny- wanie wyników z tablicy 1 wskazuje, że roztwór arseninu absorbuje dwutlenek węgla o wiele lepiej, chociaż roztwór obciążony jest jednolicie większymi ilościami dwutlenku wę- la, w skutek czego można traktować w tym

tem samym urządzeniu znaczenie większą ilością gazu. Aktywowane tlenkiem arsenawym roztwory regenerują się do zawartości około 1—1,15 mola $\text{CO}_2/\text{K}_2\text{O}$ a przy stosowaniu nieaktywowanego węglanu potasowego do zawartości 1,23—1,36 mola $\text{CO}_2/\text{K}_2\text{O}$, przy takim samym zużyciu pary (50 kg/m³ roztworu).

Powstające wskutek obecności tlenku arsenawego w stadium regeneracji korzyści, uwydatniają się jeszcze bardziej, jeśli regenerację zamiast w temperaturze wrzenia przeprowadza się w temperaturze niższej, stosując odpowiednie do prób wskazanych w tablicy 2 strumień desorbującego powietrza w temperaturze 65—75°C. Regeneracja czystych roztworów węglanu potasowego w strumieniu desorbującego powietrza w niskiej temperaturze nie zachodzi gładko i całkowicie i prowadzi do stosunku molowego $\text{CO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,53—1,58$, podczas gdy roztwory arseninu w takich samych warunkach łatwo regenerują się do stosunku molowego $\text{CO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,02—1,16$. Czyste roztwory węglanu potasowego wskutek różnego zachowania się w stadium regeneracji usuwają dwutlenek węgla z gazu tylko do zawartości granicznej 5,4—8,0%, podczas gdy odpowiednie roztwory arseninu dają o wiele dokładniejsze oczyszczenia gazu aż do zawartości granicznej 0,14—0,3%, pomimo większego stężenia zaabsorbowanego dwutlenku węgla w m³ roztworu.

Przy stosowaniu roztworu węglanu potasowego istnieje znaczna różnica pomiędzy regeneracją przez ogrzewanie do wrzenia (stosunek molowy $\text{CO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,28—1,33$) i regeneracją przez usuwanie dwutlenku węgla za pomocą powietrza w niskiej temperaturze (stosunek molowy $\text{CO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,53—1,58$). Taka różnica w roztworach arseninu praktycznie nie występuje, gdyż usuwanie dwutlenku węgla w temperaturze 75°C prowadzi mniej więcej do takich samych wyników (stosunek molowy $\text{CO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,04—1,16$), jak otrzymywane przy re-

generacji przez ogrzewanie do wrzenia (stosunek molowy $\text{CO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,0—1,15$).

Wyżej omawiane wyniki badań związane z rodzajem stosowanego urządzenia wykazują korzyści regenerowania roztworów arseninów w niskiej temperaturze. Bowiem regeneracja zachodzi przy tym z najlepszym wynikiem przez podniesienie temperatury o 15°C, równające się do najwyżej 800 kal/Nm³CO₂, jak to zostało również stwierdzone w urządzeniu przemysłowym nawet 250 kal/Nm³CO₂, odpowiadającego podniesieniu temperatury tylko o 5°C, jest wystarczające jak to np. wykazuje próba z 1050 Nm³/godzinę. Jasne jest, że tak niskie wartości, które odpowiadają 0,5—1,2 kg pary/Nm³CO₂ są związane ze sposobem regenerowania w niskiej temperaturze, według którego roztwór obiega w wąskim zakresie temperatury. Wartości te są o wiele niższe od wartości podanych w tablicy 1, w stosunku do regeneracji za pomocą ogrzewania do wrzenia 1,8—2,5 kg pary/Nm³CO₂ dla roztworu arseninu i 3—3,3 kg pary/Nm³CO₂ dla roztworu węglanu, chociaż prowadzą do prawie takich samych wyników. Dogodność tego sposobu postępowania wykazuje dalej okoliczność, że przy stosowanych w stadium regeneracji niskich temperatur, nie jest konieczne stosowanie żywej pary do ogrzewania roztworu i może być stosowana para głucha ewentualnie ciepło regenerowane, w każdym razie o niskiej zawartości ciepłej, przeto tanie, które w przeciwnym razie byłoby stracone.

To zmniejszone zużycie ciepła wynikające z prowadzenia regeneracji w niskiej temperaturze, za pomocą roztworów alkaliów, zawierających tlenek arsenawy jest jasno wykazane przez dalszy szereg prób absorpcji dwutlenku węgla pod ciśnieniem 70 atm, w których stwierdzono, że stopień regeneracji roztworu, a więc oczyszczanie gazu jest skuteczne, nawet przy nieznacznym zużyciu ciepła, rzędu 100—200 kal/Nm³CO₂, jak to wskazuje tablica 3.

Tablica 3

Dopływ gazu Nm³/ /godzinę	Dopływ roztworu Nm³/ /godzinę	Tempera- tury °C		Analiza CO₂		Analiza roztworu		Ilość Nm³ abs CO₂/m³ roztworu	Stosunek molewy CO₂/K₂O w regene- rowanym roztworze	Ciepło zużyte do regenera- cji Kal/Nm³ CO₂
		absor- pcja	regene- racja	% objętoś- ciowo		K₂O g/litr	As₂O₃ g/litr			
				wlot	wylot					
200	2,0	71	78	28,2	0,5	219	159	32	1,27	220
210	2,1	78	85	27,2	0,25	217	149	27	1,26	260
215	2,1	80	85	27,8	0,35	234	168	28,2	1,26	160
220	1,4	80	85	28,8	1,1	253	173	40,8	1,21	120

Sposób według wynalazku stosowano w zakładach przemysłowych według różnych schematów operacyjnych z doskonałymi wynikami. Na przykład w urządzeniu przemysłowym przetwarzającym 3780 Nm³/godzinę konwertowanego gazu, sprężonego do 12 atm. zawierającego 33,2% dwutlenku węgla i całkowicie wolnego od siarkowodoru przemywa się w temperaturze około 60°C za pomocą 63 m³ roztworu arseninu/godzinę, zawierającego 217 g K₂O/litr i 70 g As₂O₃/litr. Wymyty gaz wychodzi z pozostałą zawartością 0,3% dwutlenku węgla przy absorpcji 23,8 Nm³CO₂/m³ roztworu. Roztwór ogrzewa się do temperatury około 75°C przez wymianę ciepłą z gorącym, surowym gazem z urządzenia do konwersji i przechodzi do wierzchołka kolumny, w której jest traktowany w przeciwnym kierunku bezpośrednio powietrzem, które desorbuje dwutlenek węgla. Zregenerowany roztwór, oziębia się jednocześnie do temperatury absorpcji, mianowicie do 60°C i pompuje z powrotem na wierzchołek kolumny absorpcyjnej. Stosowane w stadium regeneracji powietrze podgrzewa się wstępnie i zwilża gorącą wodą, którą w kolumnie ogrzano za pomocą ciepła zawartego w powietrzu stosowanym do desorpcji wychodzącym z wierzchołka kolumny regeneracyjnej razem z dwutlenkiem węgla. Zastosowanie gorącego wstępnie zwilżonego powietrza jest korzystne, ponieważ powietrze w zetknięciu z roztworem, który ma być regenerowany, nie odbiera od niego ciepła w ilości odpowiadającej zawartej w nim wilgotności, wypływającej na mniejsze zużycie ciepła i polepszenie regeneracji. W tym przypadku całe ciepło wymagane do przeprowadzenia procesu odwęglania wynosi około 520 kal/Nm³CO₂ jest dostarczane przez sam odwęglony gaz. Zastosowanie powietrza jako gazu desorbującego jest możliwe dzięki zastosowaniu niżej opisanych zabiegów, które eliminują szkodliwe oddziaływanie tlenu.

W innym urządzeniu, w którym również prowadzi się regenerację w niskiej temperaturze i przy niskim ciśnieniu, mianowicie 4,8 atm. 12000 Nm³ gazu/godzinę, zawierającego 40% dwutlenku węgla i wolnego od siarkowodoru przemywa się 370 m³ roztworu węglanu sodowego i tlenku arsenawego/godzinę, zawierającego 65 g Na₂O/litr i 45 g As₂O₃/litr. Pomimo bardzo niekorzystnych warunków, wskutek niskiego ciśnienia wypływający z urządzenia gaz, zawiera 0,3% dwutlenku węgla. Roztwór absorbuje 13 Nm³CO₂/m³. Regenerację prowadzi się przez desorpcję za pomocą wstępnie zwilżonego powietrza w sposób opisany w poprzednim

przypadku. Następnie temperaturę wyczerpanego roztworu podnosi się z 63 do 70°C; zużycie ciepła wynosi około 550 kal/Nm³CO₂.

Możliwość skutecznego regenerowania roztworów arseninu, w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej przy znacznie zmniejszonym zużyciu ciepła, wykorzystano w urządzeniu przemysłowym, w którym dwutlenek węgla usuwa się pod ciśnieniem atmosferycznym. W urządzeniu tym, 1200 Nm³/godzinę gazu z konwersji, pod ciśnieniem atmosferycznym, o zawartości 18% dwutlenku węgla wolnego od siarkowodoru, w temperaturze 144°C i temperaturze rosy 70°C oddaje swoje ciepło krążącemu w urządzeniu roztworowi absorpcyjnemu, przy czym gaz zostaje wymyty do zawartości 2% dwutlenku węgla za pomocą roztworu metaarseninu sodowego doprowadzającego w temperaturze 45°C do kolumny absorpcyjnej, po czym wyczerpany roztwór ogrzany do temperatury 47°C przesyła się do kolumny regeneracyjnej, w której dwutlenek węgla usuwa się za pomocą strumienia powietrza.

Łatwa regeneracja roztworu arseninu nawet przez bezpośrednio traktowanie gazami desorbującymi w temperaturach w pobliżu temperatury pokojowej, pozwala na korzystną odmianę zwykłego sposobu regeneracji przez ogrzewanie do wrzenia i wykorzystanie tej odmiany sposobu za pomocą której regenerację roztworu prowadzi się najpierw w temperaturze wrzenia, a następnie w niższej temperaturze za pomocą gazów desorbujących, jak wskazuje rysunek.

Wyczerpany roztwór po wymyciu gazu w kolumnie absorpcyjnej 1, ogrzewa się w przeciwnym kierunku 2 za pośrednictwem regenerowanego roztworu, po czym wprowadza się go do kolumny 3, w której za pomocą pary doprowadzanej pośrednio do węzownicy 4, ewentualnie bezpośrednio kierowanej w miejscu 8 do dna wieży, zostaje w temperaturze wrzenia częściowo zregenerowany. Większą część dwutlenku węgla uwolnioną (jak wiadomo przy małym zużyciu ciepła, odzyskuje się w stanie czystym na wierzchołku kolumny 3. Częściowo zregenerowany roztwór oddaje swoje ciepło w wymienniku ciepła 2 i zamiast oziębiania go do temperatury absorpcji za pomocą chłodziwy wodnej jak to się robi w zwykłych procesach traktuje się go w kolumnie 5 w przeciwnym kierunku strumieniem powietrza z dmuchawy powietrznej 6. Dmuchawa 6 spełnia podwójne zadanie, obniża temperaturę do temperatury absorpcji i powoduje całkowitą regenerację roztworu

przez dalsze gruntowne usunięcie dwutlenku węgla. Całkowicie zregenerowany oziębiony roztwór doprowadza się za pomocą pompy 7 do kolumny absorpcyjnej 1. Jak wynika z rysunku, wymiennik ciepła 2 można zbocznikować za pomocą przewodu 9 i część roztworu o temperaturze procesu absorpcji przesyła się wprost do wierzchołka wieży 3. W ten sposób można częściowo zregenerowany roztwór w wyższej temperaturze doprowadzić do wierzchołka kolumny 5, w której można regenerację dalej prowadzić za pomocą większej ilości ciepła, którą ma się tam do rozporządzenia.

Sposób ten jest podobny do zwykłej regeneracji przez ogrzewanie do wrzenia, z tą różnicą, że zamiast chłodnicy wodnej stosuje się urządzenie, w którym roztwór traktuje się za pomocą strumienia powietrza. Daje to tę korzyść, że wielka ilość ciepła, która w zwykłym sposobie zostaje stracona w chłodnicy wodnej, w sposobie według wynalazku jest wykorzystana do regeneracji, tak że ta regeneracja w porównaniu ze sposobem za pomocą ogrzewania do wrzenia daje znaczną oszczędność w zużyciu ciepła, przy czym zaabsorbowany dwutlenek węgla w znacznej części odzyskuje się z powrotem.

Według tej odmiany proces prowadzi się w urządzeniu o wydajności 3.400 Nm³/godzinę gazu pod ciśnieniem 12 atm. Gaz zawierający 24% dwutlenku węgla i wolny siarkowodor wymywa się do zawartości 0,2% dwutlenku węgla za pomocą 30 m³ roztworu arseninu/godzinę, zawierającego 170 g K₂O/litr i 120 g As₂O₃/lit. W stadium regeneracji roztwór najpierw ogrzewa się do temperatury wrzenia, przy czym zużycie pary ogranicza się do około 1,2–1,3 kg na 1 Nm³CO₂. Regeneruje się 68% zaabsorbowanego dwutlenku węgla, a pozostałe 32% odpędza się następnie w kolumnie podobnej do kolumny 5 przez traktowanie strumieniem powietrza, które jednocześnie oziębia roztwór do temperatury absorpcji 55°C. Należy zaznaczyć, że zużycie ciepła w omawianym przypadku wynosi około 60% pary, która byłaby zużyta w zwykłym sposobie regeneracji za pomocą ogrzewania do wrzenia, w podobnym urządzeniu. Różne zużycie pary prowadzi do różnej ilości odzyskiwanego dwutlenku węgla w stanie czystym.

Sposób według wynalazku można korzystnie stosować nawet wtedy, jeśli zamiast pośredniego dostarczania pary, która ogrzewa roztwór do temperatury wrzenia, stosuje się parę w bezpośrednim zetknięciu z roztworem, która w urzą-

dzeniu według rysunku jest doprowadzana otworem 8. Chodzi przy tym zwłaszcza o parę „bezcisnieniową” taką jak para z regeneracji, parę „głuchą” lub jakąkolwiek parę o małej zawartości ciepła, często dostępną w przemyśle, jak np. para odlotowa z silnika lub z innych źródeł np. para otrzymywana przy syntezie siarczanu amonowego itd. W tym przypadku następne traktowanie za pomocą powietrza oprócz oziębienia roztworu i uzupełniania regeneracji ma na celu przywrócenie normalnego stężenia roztworu, który w bezpośrednim zetknięciu z parą o niskiej zawartości ciepła został rozcieńczony.

Możliwość całkowitej regeneracji roztworu dzięki obecności tlenku arsenawego, nawet w niskiej temperaturze, przy znacznie zmniejszonym zużyciu ciepła, wykorzystuje się w dwustopniowym urządzeniu oczyszczającym, przy czym w pierwszym stadium, według wyżej opisanego sposobu, usuwa się korzystnie dwutlenek węgla za pomocą stężonego roztworu arseninu, natomiast w drugim stadium gruntownie oczyszcza się od dwutlenku węgla aż do zawartości 20 części dwutlenku węgla na milion, korzystnie za pomocą rozcieńczonego roztworu arseninu lub metaarseninu. To drugie stadium dzieli się na stadium adsorpcji i stadium regeneracji, przy czym w tym ostatnim roztwór regeneruje się za pomocą strumienia gazu, w temperaturze niskiej, poniżej temperatury wrzenia, zazwyczaj rzędu 50–60°C, przy bardzo małym zużyciu ciepła.

Ten dwustopniowy proces zastosowano w dużym przemysłowym urządzeniu na 34000 Nm³/godzinę gazu pod ciśnieniem 27 atm, zawierającego 33,3% dwutlenku węgla. W pierwszym stadium stosuje się roztwór arseninu, zawierający 200 g K₂O/litr i 150 g As₂O₃/lit, przy czym zostaje oczyszczony do reszkowej zawartości 2% dwutlenku węgla. W drugim stadium stosuje się bardziej rozcieńczony roztwór, zawierający 65 g K₂O/litr i 58 g As₂O₃/lit, przy czym proces oczyszczania prowadzi się do reszkowej zawartości 0,02% dwutlenku węgla. W obu kolumnach regeneracyjnych zarówno w pierwszym jak i w drugim stadium zachodzi desorpcja za pomocą powietrza, przy czym obie kolumny wykorzystują jeden i ten sam strumień powietrza, przepływający przez nie kolejno. Zużycie ciepła w pierwszym stadium wynosi tylko 40 kal/Nm³CO₂, które jest odzyskiwane nawet całkowicie z gazu, a w drugim stadium jest praktycznie bez znaczenia.

Jako środek desorbujący do usuwania dwutlenku węgla można jak podano wyżej, stosować powietrze. Jednakże stosowanie powietrza ma wadę, polegającą na tym, że znacznie zwiększa tworzenie się arsenianów wskutek utleniania znajdującego się w roztworze absorbującym tlenku arsenawego (arseninów). Jasne więc jest, że arseniany należy z roztworu usuwać, ponieważ w przeciwnieństwie do arseninu, arsenian jest nieaktywny w procesie absorpcji dwutlenku węgla. Należy nawet unikać jego obecności w roztworze absorpcyjnym, ze względu na jego ujemne działanie, związane prawdopodobnie z działaniem buferującym wartość pH roztworu.

Rzeczywiście stwierdzono, że występuje ujemne działanie arsenianu, gdy jego stężenie, wyrażone w As_2O_5 przekraczało 30–50 g/litr. Na przykład stwierdzono, że roztwór arseninu sodowego, zawierający 23 g Na_2O /litr i 75 g As_2O_5 /litr oraz 29 g arsenianu/litr (w przeliczeniu na As_2O_5), wymywa pod ciśnieniem atmosferycznym gaz, o zawartości 19,6% CO_2 do 1,9%, podczas gdy przy zawartości 79 g arsenianu/litr (w przeliczeniu na As_2O_5), zawartość CO_2 po wymywaniu gazu wynosi 6,4%. Roztwór arseninu potasowego, zawierający 210 g K_2O /litr i 150 g As_2O_5 /litr oraz 30 g arsenianu/litr (w przeliczeniu As_2O_5) obniża przy ciśnieniu 12 atm. zawartość CO_2 w gazie wymywanym z 20% do 0,2%. Przy wartości 76 g arsenianu/litr (w przeliczeniu na As_2O_5) zawartość CO_2 w wymytm gazie wzrasta do 1,2%.

Niedogodności wynikające z utleniania arseninu do arsenianu, którego stopniowe gromadzenie się w roztworze absorpcyjnym naraża z czasem na szkodliwe oddziaływanie na przebieg procesu, mogą być stosunkowo łatwo usunięte przez stałą odwracalną przemianę arsenianu w arsenin. Znany ten sposób polega na odbieraniu z roztworu krążącego w urządzeniu jego części, zmieszaniu z czynnikiem redukującym i ogrzewaniu całości do temperatury 250–280°C. w zbiorniku ciśnieniowym.

Sposób według wynalazku stosuje się do usuwania dwutlenku węgla z mieszaniny gazów, nie zawierającej siarkowodoru, ponieważ następowałaby całkowita absorpcja siarkowodoru i tworzyłyby się siarkowe związki arsenu, które w przeciwnieństwie do tlenku arsenawego nie stanowią związków aktywnych w procesie absorpcji dwutlenku węgla i ponadto zostałyby wytrącone jako siarczki arsenu przez dwutlenek węgla znajdujący się w mieszaninie ga-

zów, która ma być oczyszczona. W przypadku stosowania powietrza jako środka desorbującego, należy bezwzględnie unikać obecności siarkowodoru w mieszaninach gazów poddawanych oczyszczaniu, ponieważ oprócz wyżej wymienionych niedogodności dochodzi jeszcze to, że małe ślady siarkowych związków arsenu w roztworze w znacznym stopniu katalizują utlenianie arseninu do arsenianu, zachodzące za pomocą tlenku powietrza. Gdyby siarkowodor nie został wstępnie z mieszaniny gazów całkowicie usunięty, ewentualnie gdyby został on przypadkowo wprowadzony do cyklu oczyszczania, ewentualnemu nagromadzeniu się siarkowych związków arsenu w roztworze, można przeciwdziałać za pomocą różnych metod, np. przez traktowanie roztworu na gorąco cyankami alkaliów, które przeprowadzają siarkowe związki w sulfocyanki, nie posiadające już działania katalitycznego. Odmianę sposobu stanowi traktowanie roztworu solami ołowiu, przede wszystkim węglanu ołowiu lub solami innych metali, które usuwają siarkę w postaci nierozpuszczalnych siarczków eliminując niedogodności związane z obecnością siarki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania i regenerowania dwutlenku węgla z mieszaniny gazów wolnej od siarkowodoru, ewentualnie oczyszczonej wstępnie od siarkowodoru, za pomocą wodnego alkalicznego roztworu, zawierającego tlenek arsenawy, krążącego pomiędzy stadiem absorpcji i stadiem regeneracji, znamieny tym, że dwutlenek węgla usuwa się w stadium regeneracji w temperaturze niskiej, nie przekraczającej temperatury wrzenia roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym za pomocą czynnika desorbującego, w postaci gazu, który wprowadza się w zetknięcie z roztworem, który ma być regenerowany.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że gazowy czynnik desorbujący, stosowany do regeneracji roztworu wstępnie ogrzewa się i zwilża.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako gazowy czynnik desorbujący stosuje się powietrze.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamieny tym, że stadium regeneracji prowadzi się najpierw w temperaturze wrzenia i usuwa większą część dwutlenku węgla, po czym regenerację kończy się w niższej tempera-

turze przez traktowanie roztworu bezpośrednio gazem, który jednocześnie roztwór oziębia.

5. Sposób według zastrz. 1—4, w którym zdolność absorpcyjna roztworu zmniejsza się wskutek obecności arsenianu lub innego związku pięciowartościowego arsenu, znamienny tym, że arsenian przeprowadza się w arsenin.
6. Sposób według zastrz. 1—4, w którym roztwór stale krąży pomiędzy stadiem absorpcji i stadiem regeneracji zostaje za-

nieczyszczony siarkowymi związkami arsenu, wskutek obecności siarkowodoru w mieszaninie gazów, które mają być odwęglone, znamienny tym, że siarkowe związki arsenu usuwa się z roztworu przez traktowanie cyjankami lub solami metalu, tworzącymi nierozpuszczalne siarczki.

Vetrocoke S.p.A.

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

