

5 czerwca 1931 r.

C10k 1/34

URZĄD PATENTOWY



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 13508.

Kl. 26 d 8.

István Hunyady  
(Rakospalota, Węgry)  
i Károly Koller  
(Budapeszt, Węgry).

**Sposób usuwania siarki z gazów przemysłowych przy jednoczesnem  
otrzymywaniu jej w stanie czystym.**

Zgłoszono 22 czerwca 1929 r.

Udzielono 8 kwietnia 1931 r.

Znane są liczne sposoby, mające na celu związanie siarki obecnej w postaci siarkowodoru w gazach przemysłowych jako to gazie czadnicowym, świetlnym, koksowniczym. Znane sposoby, jak np. suchy sposób zapomocą tak zwanej masy luxa (t. j. masy składającej się z wodorotlenku żelaza oraz sody, a nadto piasku lub gliny) sposób amonjakalny według Walter'a Feld'a, sposób Seabord'a i t. d. wykazują rozmaite niedogodności. Między innymi regenerowanie wyczerpanej masy czynnej jest często kłopotliwe, następnie czystą siarkę można otrzymać zpowrotem z masy czynnej czę-

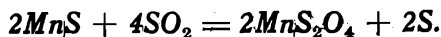
sto tylko zapomocą bardzo skomplikowanych i kosztownych metod, ponadto często jest się związanym przy pracy z określoną temperaturą.

Sposób usuwania siarki z gazów przemysłowych przy jednoczesnem otrzymywaniu siarki, stanowiący przedmiot wynalazku niniejszego, usuwa niedogodności powyższych znanych sposobów. Zapomocą sposobu stanowiącego przedmiot wynalazku niniejszego i tworzącego obieg zamknięty, siarkę znajdującą się w postaci siarkowodoru otrzymuje się w stanie czystym, wolną od arsenu, przyczem użyte ciało reak-

cyjne regeneruje się w sposób ciągły, wskutek czego zapomocą nieznacznej ilości ciała reakcyjnego można związać znaczne ilości siarki. Dalsza korzyść sposobu polega na tem, że się nie jest związanym ze ściśle określoną temperaturą reakcji i można go przeprowadzić nieznacznymi kosztami.

Materiał wyjściowy sposobu stanowi wodna zawiesina wodorotlenku manganowego  $Mn(OH)_2$ , utworzonego najkorzystniej w sposób znany z siarczanu manganowego  $MnSO_4$  działaniem amoniaku i tlenu powietrza. Gazy uwolnione od smoły, amoniaku i cyjanu doprowadza się do ściśłego zetknięcia się z powyższą zawiesiną, która znajdujący się w gazach siarkowodor przeprowadza, wydzielając siarkę, w siarczek manganawy. Wyczerpane ciało reakcyjne aktywuje się w sposób znany i ciągły działaniem tlenu powietrza, który przeprowadza siarczek manganawy, wydzielając siarkę ponownie w wodorotlenek manganowy. Aktywowanie masy reakcyjnej przebiega samo przez się dopóty, dopóki zawartość siarki w stosunku do ilości ciała reakcyjnego nie powiększy się tak dalece, iż zgęszczona zawiesina nie będzie wykazywała względem siarkowodoru już żadnej siły reakcyjnej.

W myśl wynalazku przez tę zgęszczoną zawiesinę, zawierającą siarczek manganawy i wydzieloną siarkę, po wyłączeniu jej z procesu oczyszczania gazu, przepuszcza się kwas siarkawy. Pod działaniem kwasu siarkawego siarczek manganawy przechodzi, wydzielając siarkę, w podsiarczyn manganu,  $MnS_2O_4$ , który jest łatwo rozpuszczalny w wodzie. Reakcja przebiega według następującego równania:



Roztwór podsiarczynu manganu oddziela się od wydzielonej siarki koloidalnej, poczem przez roztwór przepuszcza się naprzemian lub jednocześnie podlegające o-

czyszczaniu gazy i kwas siarkawy; pod działaniem siarkowodoru i kwasu siarkawego podsiarczyn manganawy przechodzi uprzednio w tiosiarczyn manganu, poczem naskutek złożonych chemicznych reakcji w wielotioniany manganu i te ostatnie wreszcie — przechodzą całkowicie w trójtionian manganu  $MnS_3O_6$ , który nie daje się rozkładać zapomocą siarkowodoru.

Skoro to przekształcenie masy zawieszony reakcyjnej zostanie doprowadzone do końca, natenczas zawiesina wyłącza się z procesu oczyszczania i gotuje, przyczem wskutek następującej reakcji chemicznej:



rozkłada się ono na siarczan manganawy, siarkę i kwas siarkawy. Z wodnego roztworu siarczanu manganawego usuwa się siarkę i ten ostatni przeprowadza zpowrotem w wodorotlenek manganowy, wskutek czego otrzymuje się ponownie materiał wyjściowy. Zawiesina reakcyjna regeneruje się więc, pomijawszy nie dające się uniknąć straty techniczne, w całości, wskutek czego jest zapewniony ciągły obieg kołowy, przyczem znajdującą się w gazie w postaci siarkowodoru siarkę otrzymuje się jako taką, podczas gdy uwolniony kwas siarkawy doprowadza się ponownie do procesu oczyszczania.

Zamiast związków manganu można do tego samego celu stosować odnośne związki żelaza, te ostatnie jednak nadają się mniej niż pierwsze. I tak siarczek żelazawy przechodzi gładko w wodorotlenek żelazowy tylko na gorąco, podczas gdy na zimno reakcja ta przebiega bardzo powoli. Ponadto powstały z siarczku żelazawego wodorotlenek żelazowy tworzy zwarty osad i w ten sposób zatrzymuje w sobie powstałą siarkę.

Sposób stanowiący przedmiot wynalazku, można prowadzić tak, aby proces oczyszczania i regenerowania stały się pro-

cesem ciągłym. Odpowiednio do tego pracę prowadzi się jednocześnie w kilku naczyniach i np. w jednym z nich wiąże się siarkowodór, w drugim aktywuje się siarczek manganawy i w trzecim regeneruje siarczan manganu i t. d.

### Zastrzeżenie patentowe.

Sposób usuwania siarki z gazów przemysłowych w obiegu kołowym, przy jednoczesnem otrzymywaniu czystej siarki, w którym to sposobie podlegające oczyszczaniu gazy, uwolnione od smoły, amonjaku i cyjanu, wprowadza się do ścisłego zetknięcia z wodną zawiesiną wodorotlenku manganowego, przygotowanego najkorzystniej z siarczanu manganowego, znamienny tem, że zawiesina zawierająca siarczek manganawy,

przeprowadza się, traktując go kwasem siarkawym, w rozpuszczalny w wodzie podsiarczyn manganu, poczem roztwór tegoż, po oddzieleniu zawartej w nim siarki, przeprowadza się zapomocą traktowania go naprzemian lub jednocześnie podlegającymi oczyszczaniu gazami i kwasem siarkowym w niedający się rozkładać trójtlen manganu, następnie roztwór tego ostatniego rozkłada się zapomocą gotowania na siarczan manganawy, siarkę i kwas siarkawy i wreszcie roztwór siarczanu, po oddzieleniu siarki przeprowadza w wodorotlenek manganowy.

István Hunyady.  
Károly Koller.  
Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.