

# URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30866

K1122, 21/40

Zjednoczone Fabryki Związków Azotowych w Mościcach i w Chorzowie \*),  
Mościce

C01b 21/40

## Sposób pochłaniania tlenków azotu i urządzenie do wykonywania tego sposobu

Zgłoszono 19 lutego 1938

Udzielono 24 sierpnia 1942

Pochłanianie tlenków azotu przedstawia w przemyśle zagadnienie tym trudniejsze i wymagające kosztowniejszego rozwiązania, im dane tlenki są bardziej rozcieńczone innymi gazami. Na przykład przy wytwarzaniu kwasu azotowego drogą utleniania amoniaku nie cała ilość tlenków zostaje przerobiona na kwas azotowy, gdyż wówczas urządzenia do pochłaniania resztek tlenków w słabym kwasie azotowym oraz w wodzie, czyli do tak zwanej absorpcji kwasowej, musiałyby być bardzo kosztowne, a więc nieopłacalne. To też gazy zawierające jeszcze znaczne ilości tlenków azotu albo wypuszcza się w powietrze, albo sto-

suje się tak zwaną absorpcję alkaliczną, która pociąga za sobą konieczność wytwarzania saletry, chociaż by jej wytwarzanie nie było pożądané, albo też stosuje się jako środek chłonny stężony kwas siarkowy, wymagający następnie kosztownej regeneracji.

Racjonalnym sposobem przeróbki gazów zawierających bardzo rozcieńczone tlenki azotu jest znana absorpcja za pomocą amoniaku. Polega ona na dodawaniu amoniaku gazowego do gazów, zawierających tlenki azotu. Powstaje przy tym głównie azotyn amonowy. Gazy w ten sposób potraktowane doprowadza się do ścisłego

\*) Właściciel patentu oświadczył, że wynalazcą jest inż. Ludwik Cyrus Sobolewski, Mościce.

zetknięcia z wodą w wieżach absorpcyjnych dla wymycia zawartych w nich soli amonowych. Zamiast dodawania amoniaku gazowego można ten sam skutek osiągnąć przeprowadzając gazy przez wodę amoniakalną. Wówczas część powstałej soli amonowej rozpuszcza się od razu, część zaś uchodzi dalej z gazami i podobnie jak w pierwszym przypadku wymaga dalszego pochłaniania.

Sposób ten — teoretycznie nader prosty, opisany na przykład w patencie nr 22 280 — napotyka przy wykonywaniu na ogromne trudności przede wszystkim wskutek tego, że tlenki, które opuściły ostatnią wieżę absorpcji kwasowej, są w stanie zredukowanym w myśl równania:

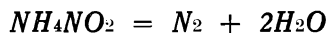


Jak wiadomo, tlenek azotu nie reaguje z amoniakiem i wskutek tego przechodzi poprzez urządzenia do absorpcji amoniakalnej w stanie niezmienionym. Jedynie tylko ta jego część, która w warunkach pracy zdążyła się utlenić na bezwodnik kwasu azotawego, wytwarza azotyn amonu. Utlenianie całej ilości tlenków azotu co najmniej na bezwodnik kwasu azotawego przy tak wielkim rozcieńczeniu tlenku azotu i małym stężeniu tlenu oraz przeprowadzenie większości tlenków w kwas, jak to zazwyczaj bywa w gazach otrzymanych po utlenieniu amoniaku, wymaga bardzo długiego czasu, a zatem i bardzo wielkiej objętości aparatury. Jak wiadomo bowiem, prędkość utleniania tlenku azotu jest proporcjonalna do kwadratu stężenia tlenku oraz do stężenia tlenu.

Jeżeli założy się, że przez zbudowanie aparatów o dostatecznie wielkich przestrzeniach utleniających, czy też w inny sposób usunięto wymienioną trudność osiągając w gazie stopień utlenienia odpowiadający bezwodnikowi azotawemu lub wyższy, przy czym dodano amoniaku gazowe-

go, wówczas zjawia się druga trudność, nie mniejsza od poprzedniej, a mianowicie azotyn amonu lub mieszanina azotynu i azotanu, otrzymana w wyniku reakcji, występuje w postaci subtelnej mgły, która następnie powinna podlegać pochłanianiu. Praktyka wykazała, że pochłanianie tej mgły przedstawia nie wiele mniejsze trudności, niż pochłanianie pierwotnych tlenków azotu. Również i ilość lub objętość wież chłonnych, niezbędnych do tego celu, łącznie z objętością aparatury, służącą do utleniania, posiadają prawie te same rozmiary, co i aparaty służące do pochłaniania tlenków azotu w wodzie lub słabym kwasie azotowym.

Wspomniane wieże absorpcyjne muszą zawierać znaczną ilość krążącego roztworu azotynu amonowego, a jak wiadomo, azotyn w roztworze ulega rozpadowi w myśl reakcji:



To też krążący roztwór osiąga tylko pewne określone stężenie azotynu amonu, przy którym stopień rozkładu jest równy ilości pochłanianej, dalsza zaś ilość tlenków azotu wraz z dodanym amoniakiem rozpada się nieproduktywnie na azot cząsteczkowy. Dla uniknięcia tego rozkładu należałoby natychmiast przerabiać otrzymany, bardzo rozcieńczony roztwór azotynu, a do wież doprowadzać znaczne ilości wody, co byłoby również wysoce nieekonomiczne. Natomiast wytworzenie stężonych roztworów azotynu amonowego drogą przeprowadzenia azotynu z wielkich mas z gazu do małych ilości cieczy jest w tym systemie nieosiągalne.

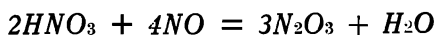
Czynnikiem zwiększającym rozkład azotynu amonowego w roztworze jest podwyższenie temperatury. Ponieważ przy dodawaniu amoniaku nawet do stosunkowo bardzo rozcieńczonych tlenków azotu następuje znaczne podniesienie temperatury

(około 10° na 10/0 tlenków azotu), przeto i ciecz krążąca w wieżach musi się zagrzewać, jeśli nie stosuje się intensywnego i kosztownego ochładzania.

Pochłanianie azotynu amonowego przez przeprowadzanie ścisłego zetknięcia gazu z roztworem wodnym prowadzi do bardzo poważnych strat amoniaku, ponieważ roztwory zawierające azotyn amonu nie mogą być kwaśne, lecz muszą zawierać nadmiar amoniaku, a ten posiada znaczną prężność par nawet nad rozcieńczonymi roztworami i to tym większą, im wyższa jest temperatura cieczy. Wobec tego — jakkolwiek potrzebny jest tylko mały nadmiar amoniaku w cieczy — ilości amoniaku, które muszą być dodawane stale, aby wyrównać straty i utrzymać reakcję zasadową, są stosunkowo znaczne.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu absorpcji amoniakalnej rozcieńczonych tlenków azotu, który, jako pozbawiony wyżej wymienionych wad, stanowi wybitny postęp techniczny.

Przy pracy według niniejszego wynalazku rozcieńczone i zredukowane tlenki azotu, to jest na przykład takie, jakie zazwyczaj opuszczają ostatnią wieżę tak zwanej absorpcji kwasowej, są poddawane utlenianiu przez zetknięcie z silnym kwasem azotowym. Stężenie i temperatura kwasu służącego do utleniania powinny być dobrane tak, żeby tlenek azotu zamieniał się całkowicie na bezwodnik kwasu azotowego w myśl reakcji:



lub też żeby się utleniał na wyższe tlenki azotu. Pozornie droga ta nie prowadzi do pochłonięcia tlenków azotu, lecz raczej, jak widać z równania, zwiększa ich ilość. Jednakże tlenki w tej postaci stają się podatne do dalszego traktowania opisanego poniżej.

Następny zabieg w sposobie według wy-

nalazku polega na dodawaniu do przerabianych gazów amoniaku gazowego lub na zetknięciu ich z roztworem wodnym amoniaku, podobnie jak to opisuje patent nr 22 280. W jednym i drugim przypadku powstaje w gazie azotyn amonowy w postaci mgły, która w odróżnieniu od sposobu według wymienionego patentu nie zostaje zaabsorbowana drogą zetknięcia gazów z cieczą, lecz zbita działaniem pola elektrycznego.

Ostatni ten zabieg, polegający na elektrostatycznym wydzielaniu azotynu amonowego, jest zupełną nowością. Znane jest co prawda stosowanie odpylaczy elektrostatycznych do najrozmaitszych mgieł, stanowiących zawiesiny zarówno cieczy, jak i ciał stałych, lecz nie był dotychczas stosowany do mgieł azotynu lub azotanu amonowego. Opracowując ten zabieg napotkano na ogromne trudności, głównie z powodu osadzania się na elektrodach soli, doskonale przewodzącej i powodującej przez to miejscowe wyładowania, oraz na osadzaniu się tychże soli na izolatorach, przez co nie można było utrzymać dostatecznie wysokiego napięcia. Ostateczne rozwiązanie w myśl wynalazku niniejszego polega na tym, że te elektrody, na które pole elektryczne odrzuca pyłki azotynu lub azotynu z azotanem amonu, są zraszane wodą lub roztworem tych soli, izolatory zaś są ogrzewane (na przykład za pomocą grzejników promieniujących na nie ciepło) do takiej temperatury, w której osadzanie się soli nie zachodzi.

Ciecz, pokrywająca elektrodę cieniutką warstewką, przepływa przez aparaturę w tak małej ilości, że stosunek jej do ilości gazu jest wielokrotnie mniejszy, niż w jakimkolwiek innym urządzeniu, mającym na celu ścisłe zetknięcie gazu z cieczą. Tą drogą osiąga się szybkie wzbogacanie roztworu, który nie musi długo krążyć, jak w urządzeniach opisanych powyżej. Roztwór ten może być natychmiast utrwalony przez

zakwaszenie kwasem azotowym i ekonomicznie przerobiony na azotan amonu. Wydzielają się przy tym tlenki o tak wysokim stężeniu, że dalsza przeróbka ich nie stanowi trudności. Mogą być one dodawane do gazów otrzymywanych po spalaniu amoniaku, albo przerabiane na ciekły czterotlenek ( $N_2O_4$ ) lub na stężony kwas azotowy.

Ponieważ powierzchnia zetknięcia cieczy z gazem jest bardzo mała, a czas pobytu w aparaturze do elektrycznego odpylania bardzo krótki, wymiana ciepła między cieczą a gazem zachodzi tylko w nieznacznym stopniu, wobec czego łatwe jest utrzymanie niskiej temperatury cieczy nawet przy stosunkowo dość wysokiej temperaturze gazu. Zarówno niska temperatura cieczy, jak i niezbyt ściśle zetknięcie z gazem, obniżają straty amoniaku w gazach odlotowych do rzędu wielkości, które mogą być pominięte w kalkulacji kosztów tego sposobu pracy.

Opisany powyżej sposób pochłaniania tlenków azotu, którego przewaga nad sposobami dotychczasowymi została w niniejszym opisie szczegółowo wykazana, stanowi nowe rozwiązanie tego nader ważnego problemu technicznego.

## Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób pochłaniania tlenków azotu, rozcieńczonych innymi gazami, polegający na wytwarzaniu azotynu i azotanu amonowego, znamienne tym, że tlenki azotu utlenia się kwasem azotowym do stopnia utlenienia odpowiadającego bezwodnikowi kwasu azotawego lub wyższym tlenkom azotu, następnie zamienia się je częściowo albo całkowicie na mgłę azotynu amonowego lub azotynu i azotanu amonowego, którą usuwa się z gazów działaniem pola elektrycznego.

2. Urządzenie składające się z odpylaczy elektrostatycznych do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamienne tym, że jest zaopatrzone w grzejniki do ogrzewania izolatorów przewodów wysokiego napięcia.

3. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamienne tym, że posiada narządy, zraszające wodą lub wodnym roztworem azotynu lub azotanu amonowego elektrody, na które pole elektryczne odrzuca pyłki tych soli.

Zjednoczone Fabryki  
Związków Azotowych  
w Mościcach i w Chorzowie