

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (3).

Izdan 1 marta 1935.

PATENTNI SPIS BR. 11398

Imperial Chemical Industries Limited, London, Engleska.

Poboljšanje i postupak za izdvajanje sumpor-dioksida iz gasnih mešavina.

Dopunski patent uz osnovni patent br. 11394.

Prijava od 8 maja 1934.

Važi od 1 avgusta 1934.

Traženo pravo prvenstva od 27 septembra 1933 (Engleska).

Najduže vreme trajanja do 31 jula 1949.

U postupcima za dobijanje sumpornog dioksida iz gasnih mešavina prema osnovnom patentu br. 11394 u kojima se sumpor dioksid apsorbjuje u vodenom rastvoru pogodnih soli, i naknadno se iz rastvora isteruje zagrevanjem i/ili smanjivanjem pritiska (ovde naznačeni kao apsorpciono-regenerativni postupci za dobijanje sumpornog dioksida), apsorpciona moć regeneriranog rastvora postepeno se smanjuje usled povećanja kiselosti rastvora, koja nastupa usled oksidacije jednog dela sumpornog dioksida u sumpornu kiselinu. Ova se teškoća može otkloniti uklanjanjem pogodnog iznosa ili količine regeneriranog rastvora iz uređaja, i zamenjivanjem te količine novim i svežim rastvorom soli, ali takvo se postupanje smatra za neekonomično usled gubitka korisnih i skupih soli u odbačenoj količini rastvora.

U našem patent. br. 11394 mi smo prikazali jedan način na koji se ta teškoća može lako otkloniti. Prema tome postupku rastvor se podesi da sadrži priličnu količinu neke neutralne sulfatne soli, dakle, nekog sulfata, kao što je Na_2SO_4 , K_2SO_4 ili $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Apsorpciona tečnost, zasićena sumpornim dioksidom, tretira se sa krečom ili nekom soli kalcijuma i neke isparljive kiseline, u cilju da se staloži gips, koji se

posle otkloni filtriranjem. Ocedjena tečnost zagreva se da se iz nje istera rastvoreni sumporni dioksid, i da se staloži i ostatak rastvorenog kalcijuma i to u obliku soli slabih kiselina, nerastvornih u tome rastvoru. Ovo drugostepeno taloženje potrebno je izvršiti zato, da se ne bi, pri ponovnoj upotrebi regenerirane tečnosti za upijanje i odvajanje sumpornog dioksida, taloženje kalcijumovih soli vršilo u apsorpcijomom i regenerativnom sistemu pri isterivanju rastvorenog sumpornog dioksida.

Mi smo sada našli da se, pri upotrebi rastvora nekih soli slabih kiselina za apsorpciju i izdvajanje sumpornog dioksida iz gasnih mešavina, uz izdvajanje nagomilane slobodne sumporne kiseline u obliku gipsa iz rastvora zasićenog sumpornim dioksidom putem dodavanja pogodnih količina kreča, postupak zagrevanja i proključavanja filtrata može potpuno izostaviti, a da se ne dobije naknadno taloženje nerastvorenih kalcijumovih soli u apsorpciono-regenerativnom uređaju.

Najradije se upotrebljavaju amonijumove soli slabih kiselina i amonijum sulfat kao neutralni sulfat.

Sadržaj neutralnog sulfata može se dobiti neutrališući prvo stvorenu sumpornu kiselinu, i to najradije pomoću amonijaka,

sve dok se ne dobije željena koncentracija neutralnog sulfata u tečnosti za apsorpciju. Alternativno se neutralni sulfat može dodati u izvornu ili prvobitnu tečnost ili rastvor, ili samo jednom delu istog, koji se posle upotrebe u apsorpciono-regenerativnom uređaju iz njega izdvaja radi otklanjanja sumporne kiseline.

Kada su sumporni dioksid apsorbuje iz razredjenih gasnih mešavina, koncentracija sumpornog dioksida u rastvoru može biti prilično mala, i u tome slučaju naknadne količine sumpornog dioksida najradije se propuštaju kroz rastvor u cilju da se spreči moguće taloženje i drugih soli pored gipsa. Isto tako i suviše količine kreča ili odgovarajućih količina kalcijumovih soli ne smeju se dodavati rastvoru, pošto se time može prouzrokovati ozbiljan gubitak korisnih sastojaka rastvora putem zajedničkog taloženja sa gipsom, ili se može i suviše velika koncentracija kalcijuma dobiti u rastvoru, tako da bi usled toga bilo potrebno rastvor proključati pre nego što se upusti ponova u apsorpciono-regenerativni uređaj.

Kada se jedan deo ukupne količine rastvora iz uređaja za apsorpciju i regeneraciju, izdvoji radi otklanjanja sumporne kiseline, količina dodatog kreča najradije treba da bude taman dovoljna da se staloži celokupan sadržaj sumporne kiseline u rastvoru, a takodje i nešto od sadržanih sulfata. Tako tretirani deo tečnosti postaje alkaličan, i pri vraćanju ostalog tečnosti u uređaju služi da neutrališe dalje količine sumporne kiseline; prema tome, pogodnim odabiranjem količine izdvojene tečnosti radi tretiranja, i količine kreča, koja se toj tečnosti dodaje, moguće je da se neutrališe celokupan sadržaj sumporne kiseline u ukupnoj količini rastvora u celom uređaju.

Temperatura, na kojoj se vrši taloženje gipsa, najradije je ravna normalnoj sobnoj temperaturi, mada se i više temperature mogu upotrebiti, samo se mora obratiti pažnja da se ne ispusti suviše velika količina sumpornog dioksida iz rastvora.

Rastvori amonijum citrata i amonijum fosfata uz sadržaj amonijum sulfata, nadjeni su da pokazuju naročite pogodnosti za izvodjenje ovog postupka.

Primer.

Regenerativno-apsorpcioni postupak za izdvajanje SO_2 sprovodi se pomoću jednog rastvora, koji sadrži 250 grama po litru, monoamonijum fosfata, 100 grama limunske kiseline (neutralisane amonijakom odnosno amonijum hidratom) i 100 grama amonijum sulfata; postupak se obavlja sve dok se ne nagomila slobodne sumporne kiseline u

tečnosti do iznosa od 0,25 grama po litru. Tada se jedan deo tečnosti izdvoji iz uređaja, i to u iznosu od 1 litra za svakih 160 litara rastvora, koji cirkuliše u uređaju.

Ovako odvojena tečnost zasiti se sumpornim dioksidom propuštajući je kroz odgovarajuću komoru, kroz koju se penje čist gasoviti sumporni dioksid. Posle zasićenja, tečnost sadrži 180 gr., sumpornog dioksida po litru rastvora.

Ugašeni kreč, koji je prethodno bio izmešan sa vodom da se načini krečno mleko, dodaje se sada rastvoru u proporciji od 28 grama kreča (izražen kao CaO) za svaki litar rastvora. Rastvor se meša za vreme od jednoga sata, pose čega se procedi. Čvrsti talog, koji se odvaja posle cedjenja presavlja skoro čist gips, koji sadrži samo male količine fosfata. Količina gipsa uklonjenog iz rastvora iznosi oko 70 grama po litru rastvora, što odgovara otprilike 80% do 85% dodatog kreča. Količina sulfata, koja se sadrži u izdvojenom gipsu, odgovara uklanjanju 40 grama sumporne kiseline po litru tretiranog rastvora. Zaostatak kreča, koji nije staložen u obliku gipsa, ostaje permanentno u rastvoru, i ne može se dobiti nikakvo dalje taloženje kreča, čak ni prokuvavanjem rastvora.

Ovaj se postupak ponavlja u razmacima čim to bude potrebno zbog nagomilavanja sumporne kiseline u rastvoru. Usled male količine kreča, koja zaostaje u predradenoj tečnosti, u njoj će se postepeno nagomilati sadržaj kreča sve dotle, dok taj sadržaj ne bude ravan sadržaju kreča u onom delu tečnosti, koji se tretira radi otklanjanja sumporne kiseline. Kada se ovaj stepen koncentracije kreča dostigne, onda će količina gipsa koja se dobija tretiranjem samo jednog dela tečnosti sa krečom, biti jednaka dodatog količini kreča, tako da se krečni sadržaj u tečnosti neće i ne može više povećavati.

Prisustvo ovakvih količina kreča u apsorpcionoju tečnosti nema nikakvog štetnog dejstva na apsorpciono dejstvo i moć, niti prouzrokuje taloženje kalcijumovih soli u drugim delovima uređaja.

Slobodna sumporna kiselina može se pustiti da se nagomilava do ma koje željene vrednosti, na primer, može se pustiti da se nagomila do iznosa od 10 grama po litru tečnosti pre nego što se iz nje izdvaja. Ipak, poželjno je i mi najradije održavamo taj odnos, da se količina slobodne sumporne kiseline održava na nižem stupnju, na primer do iznosa od 0,25 grama po litru rastvora, pošto se sa većom koncentracijom kiseline, smanjuje apsorpciono regenerativno dejstvo tečnosti u odnosu na sumporni dioksid, a i mnogo veće količine cirkuli-

šuće tečnosti moraju se izdvajati, da bi se tečnost u uređaju dovela ponova u neutralno stanje.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izdvajanje sumpornog dioksida iz gasnih mešavina prema osnovnom patentu br. 11394 u kojem se sumporni dioksid apsorbuje u vodenom rastvoru nekih soli slabih kiselina, i naknadno se iz tog rastvora isteruje zagrevanjem i/ ili smanjivanjem pritiska, i u kojem se uzgredno stvorena sumporna kiselina izdvaja u obliku nerastvornog sulfata, naznačen time, što pomenuti rastvor sadrži bitne količine nekog neutralnog sulfata i neke ili nekih amonijumovih soli, i što se neko kalcijumovo jedinjenje dodaje rastvoru u cilju da se iz

njega izdvoji sumporna kiselina u obliku gipsa.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se rastvor, iz kojeg je izdvojena sumporna kiselina, zasićuje sumpornim dioksidom.

3. Postupak prema zahtevima 1 ili 2, naznačen time, što vodeni rastvor sadrži neki fosfat i neki citrat.

4. Postupak prema zahtevu 3, naznačen time, što vodeni rastvor sadrži amonijum fosfata, amonijum citrata i amonijum sulfata, ili neki neutralni sulfat.

5. Postupak prema zahtevima 1, 2 3, ili 4, naznačen time, što se tečnost, koja se ima tretirati radi izdvajanja iz nje sumporne kiseline, izvlači iz nekog uređaja u kome ona cirkuliše, i posle izdvajanja taloga, ponova vraća u taj uređaj.
