

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (3).

Izdan 1 marta 1935.

PATENTNI SPIS BR. 11394

Imperial Chemical Industries Limited, London, Engleska.

Poboljšanja u postupku za izdvajanje sumpor-dioksida iz gasnih mešavina.

Prijava od 2 maja 1934.

Važi od 1 avgusta 1934.

Traženo pravo prvenstva od 3 maja 1933 (Engleska).

U postupcima za dobijanje sumpor dioksida iz gasnih mešavina, kod kojih se sumporni dioksid apsorbuje vodenim rastvorima pogodnih soli, posle čega se iz njih isteruje bilo zagrevanjem, bilo smanjivanjem pritiska, bilo putem oba ta postupka (ovakav se postupak u daljem tekstu naziva „regenerativna apsorpcija SO_2 “) apsorpciona moć regenerisanog rastvora postepeno se smanjuje usled povećane kiselosti, koja nastupa usled oksidacije jednog dela sumpor-dioksida u sumpornu kiselinu. Ova se teškoća može otkloniti neprestanim otklanjanjem ili makar povremenim otklanjanjem odgovarajućih količina regeneriranog rastvora iz sistema, uz odgovarajuće zamenjivanje novim i svežim rastvorom. Takav postupak je neekonomičan usled velikog gubitka vrlo korisnih i skupih soli u odbačenom rastvoru.

Ranije je bilo predlagano da se sumporna kiselina otklanja iz rastvora u obliku vezanih i nerastvorenih sulfata, na primer, barijum sulfata, ali talozi, koji se dobijaju dodavanjem barijum karbonata ili barita vrlo se teško odvajaju od tečnosti. S druge strane dodavanje kalcijumovih jedinjenja u cilju taloženja sumporne kiseline u obliku gipsa, koji se može dobiti, kako je poznato, u obliku prilično velikih kristala, mora se još u početku smatrati kao nepogodno, usled relativno vrlo velike rastvorljivosti gipsa u vodi i rastvoru, iz kojeg treba ukloniti sumpornu kiselinu.

Mi smo sada našli, da, pod uslovom da se u rastvoru nalazi prilična količina neutralnog sulfata, sumporna se kiselina može sa uspehom iz rastvora otklanjati u obliku gipsa. Pod izrazom „neutralni sulfat“, mi podrazumemo neku neutralnu so sumporne kiseline, kao što su Na_2SO_4 , K_2SO_4 ili $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Prema jednom od izvodjenja ovog pronalaska, jedan deo apsorpcione tečnosti, koja sadrži neku so pogodno slabe kiseline, na primer, natrijum citrat, neutralni sulfat, sumpornu kiselinu i apsorbovani SO_2 , podvrgava se preradi pomoću kalcijumovog jedinjenja ili njegovih jedinjenja u cilju da se dobije talog gipsa, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pod izrazom „kalcijumovo jedinjenje ili jedinjenja“ podrazumeva se kreč i/ili kalcijumova so neke isparljive kiseline i/ili kalcijumova so kiselina (drugih a ne sumporne kiseline) čiji su radikali prisutni u rastvoru. Kristali gipsa odvajaju se iz rastvora filtracijom. Zaostali kalcijumovi joni, otklanjaju se naknadnim taloženjem, i to u obliku nerastvornih kalcijumovih soli drugih kiselinskih radikala, na primer, citrata, posle uklanjanja SO_2 iz rastvora. Kalcijumove soli mogu se upotrebiti u daljem postupku za preradu drugih delova kiselog rastvora, zajedno sa svežim krečom, što znači da su korisni kiselinski radikali, prisutni u rastvoru i posle drugog taloženja, ponova stavljani u korisnu upotrebu, te se rastvor vraća u normalnu upotrebu u apsorpcionom sistemu.

Da bi se omogućilo što je moguće veće otklanjanje sumporne kiseline u obliku gipsa, poželjno je da se načini što je moguće veća koncentracija neutralnog sulfata, na primer, oko 10% po težini, da bi se time smanjila rastvorljivost kalcijum sulfata. Sadržaj neutralnog sulfata može se dobiti neutralisanjem prvo načinjene sumporne kiseline, i to putem pogodnih alkalija, na primer, kaustičnom sodom ili natrijum karbonatom, sve dok se potrebna koncentracija neutralnog sulfata ne dobije u tečnosti, koja cirkuliše kroz apsorpcioni uređaj. Alternativno se neutralni sulfat može davati i prvobitnoj tečnosti ili samo jednom delu te tečnosti, još pre nego što se ona stavi u regenerativno-apsorpcioni sistem, da bi se posle izvlačila stvorena sumporna kiselina.

Kada se SO_2 izvlači iz vrlo razblaženih mešavina, po nekad je poželjno da se dalje količine SO_2 dodaju tečnosti, iz koje se gips ima taložiti, da bi se na taj način sprečilo prevremeno taloženje i drugih kalcijumovih soli a ne samo gipsa. Količina kreča, koja se dodaje, treba da bude taman dovoljna da staloži celokupnu sumpornu kiselinu u obliku gipsa, zajedno sa sulfatima, koji se u tečnosti nalaze kao neutralni sulfati, ali se pri tome mora paziti da se ne dodaje suviše kreča, da se ne bi taložile i kalcijumove soli drugih kiselina, koje se nalaze u rastvoru, kao na primer citrati ili fosfati.

Dobijeni rastvor posle taloženja sadrži suvišak u bazisnim jonovima u odnosu na kiselinske jone, i pri povratku ovog rastvora glavnoj količini tečnosti, ovi suvišni bazisni joni služe da neutrališu dalju količinu sumporne kiseline, koja se stvorila produženom oksidacijom SO_2 . Ako se količina tečnosti za prečišćavanje i količina kreča pogodno odaberu, krajnji rezultat se može smatrati da je ravan uklanjaju celokupne skupljene količine sumporne kiseline u tečnosti, koja služi za apsorbovanje SO_2 , i ako se samo jedan deo te tečnosti pročišti.

Temperatura, na kojoj se taloženje gipsa vrši najradije se održava na visini obične sobnetemperature, mada se mogu upotrebiti i više temperature, samo što se onda mora obratiti pažnja da rastvor ne izgubi suviše sumpor-dioksida.

Da bi se ovaj pronalazak bolje razumeo dajemo sledeći primer:

10 kubnih metara tečnosti, koja sadrži 300 grama po litru NaH_2PO_4 i 130 grama po litru natrijum citrata, propušta se kroz regenerativno-apsorpcioni uređaj za upijanje sumpornog dioksida; gasovi koji se obradjuju, jesu gasovi od redukovanja

ruda, i sadrže 7% sumpornog dioksida. Sumporna kiselina, koja se postepeno nagomilava u rastvoru, neprekidno se neutrališe pomoću NaOH sve dok tečnost ne sadrži 100 grama po litru natriju sulfata. Tada se neutralisanje putem NaOH prekida pa se dopušta dalje nagomilavanje sumporne kiseline sve dok rastvor ne sadrži 10 grama po litru slobodne kiseline. Kada se ovaj stupanj dostigne, odvaja se tri kubna metra regenerirane tečnosti, t. j. tečnosti, iz koje je sumporni dioksid istetran, i podvrgava se dejstvu koncentrisanog sumpornog dioksida sve dok se 120 grama gasa po litru tečnosti ne upije. Tako dobijena tečnost tretira se na običnoj sobnoj temperaturi sa 115 kilograma kalcijum-oksida, posle čega se tečnost meša za vreme od tri časa. Oko polovine dodatog kreča staloži se u obliku gipsa, koji se otklanja filtriranjem. Ocedjena tečnost zagreva se da se ukloni SO_2 i da se ostatak kreča staloži u obliku kalcijum fosfata i citrata.

Količina sulfata izdvojena na taj način iz tečnosti odgovara približno 100 kilograma čiste sumporne kiseline. Ovako prečišćena tečnost vraća se natrag u sistem, tako da je ukupan sadržaj sulfata u sistemu smanjen za iznos jednak 100 kilograma H_2SO_4 u 10 kubnih metara tečnosti.

Tečnost se propušta ponova kroz sistem sve dok koncentracija slobodne sumporne kiseline ponova ne dostigne iznos od 10 grama po litru, posle čega se predhodno opisani postupak obnovi. U ovom stupanju, kalcijum fosfat i kalcijum citrat, koji su bili staloženi u drugom stupnju prve obrade tečnosti, upotrebljavaju se sada da zamene odgovarajuću količinu kreča u prvom stupanju postupka tako da se korisni i skupi fosfatni citratni joni ponova vraćaju u sistem.

Pošto pored fosfata i citrata, koji su bili uklonjeni iz sistema, a koji su ponova vraćeni u sistem, još se samo voda i sumporna kiselina izdvajaju, krajnji rezultat izlazi da je jednak uklanjaju čiste i slobodne sumporne kiseline nagomilane u tečnosti, u iznosu od 10 grama po litru.

Na taj način se održava sadržaj neutralnih sulfata u nepromenjenoj količini, dok se nagomilavanje sumporne kiseline uspešno sprečava.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izdvajanje sumpornog dioksida iz gasnih mešavina pri čemu se sumporni dioksid apsorbuje u vodenom rastvoru soli nekih slabih kiselina pa se naknadno iz rastvora isteruje zagrevanjem i /ili

smanjivanjem pritiska, i pri čemu se sumporna kiselina stvara kao uzgredni proizvod, i uklanja se u obliku nekog nerastvorenog sulfata, naznačen time, što taj rastvor sadrži znatnu količinu nekog neutralnog sulfata i što se neko ili neka jedinjenja kalcijuma dodaju tečnosti da bi se sumporna kiselina staložila u obliku gipsa.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se rastvoreni, odnosno, apsorbirani sumporni dioksid isteruje iz tečnosti posle odvajanja gipsa, i što se daljim taloženjem iz rastvora izdvajaju i druge kalcijumove soli.

3. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se pomenute staložne kalcijumo-

ve soli ponova upotrebljavaju za taloženje sumporne kiseline iz ponovne i naknadno izdvojene količine prvobitno apsorpcione

4. Postupak prema zahtevima 1, 2 ili 3, naznačen time, što se rastvor, iz kojeg je sumporna kiselina izdvojena taloženjem, zasiti sumpornim dioksidom.

5. Postupak prema zahtevu 1, 2, 3 ili 4 naznačen time, što vodeni rastvor sadrži neki fosfat i neki citrat.

6. Postupak prema zahtevima 1, 2, 3, 4 ili 5, naznačen time što se tečnost, koja se preradjuje u cilju otklanjanja sumporne kiseline, izvlači iz nekog sistema za cirkulisanje, i što se ponova vraća u taj sistem, posle izdvajanja jednog ili više precipitata.

