

Kivonat

ELJÁRÁS KŐOLAJIPARI EREDETŰ SAVGYANTA HULLADÉKOK ARTALMATLANÍTÁSÁRA

Kótai László, Aszaló, 3841, Jókai u. 11., 50% és Kristóf János, 50%, Veszprém, Vajda János u. 10. sz.

Eljárást ismertettek savgyantahulladékok feldolgozására, a folyékony rész 600 C°-on végzett pirolízisével, majd a megszilárdult rész kémiai-hidromechanizációs kezelése során nyert kalcium-szulfonátok levegőn végzett kiégetésével. A kiégetés hőigényét a pirolízissel előállított kokszból alacsony kéntartalmú segédanyagokkal előállított brikett elégetésével fedezték. A pirolízis ill. a kiégetés során a füstgázokat 10%-os hidrogén-peroxid oldaton átvezetve a füstgáz kéntartalmát kénsavvá oxidálták, amelyet bázikus kálium- ill. ammóniavegyületekkel műtrágyává, vagy kalciumvegyületekkel gipsszé konvertáltak. A füstgáz szénhidrogéntartalmát egy utóégetőben elégetik, a folyékony szénhidrogénfrakciót a hidrogén-peroxidos elnyelő felszínéről nyerik ki.

1587/194

Nno 6.10.27

3100

ELJÁRÁS KŐOLAJIPARI EREDETŰ SAVGYANTA HULLADÉKOK ÁRTALMATLANÍTÁSÁRA

Kótai László, Aszaló, 50%, Kristóf János, Veszprém, 50%

Jelen találmány tárgya eljárás kőolajipari eredetű savgyantahulladékok ártalmatlanítására, különös tekintettel a már részben vagy egészen beszilárdult és/vagy mésszel vagy más alkalikus anyaggal részben vagy egészen lesemlegesített hulladékokra, amelyek állaguknál fogva a hagyományos módszerekkel már nem nyerhetők ki a gödörből.

A savgyanta a különböző szénhidrogén párlatok kénsavas kezelése során visszamaradt főleg szulfonsavakból, szénhidrogénekből, gyantaanyagokból, vízből és szabad kénsavból álló elegy, amely viszkózus, nehezen szivattyúzható és szállítható, erősen savas és maró hatású anyag. Állás közben lassan beszilárdul, és sok esetben alkalikus anyagokkal (mészke, hamu, lúgos iszapok, stb.) fedik be a savgyanta tároló gödrök felszínét.

A savgyanta ártalmatlanítására számos módszert kidolgoztak, amelyek fő lépése a savgyanta semlegesítése mésszel, hamuval, vagy bármely más lúgos kémhatású anyaggal. Ezen módszerek napjainkban önmagukban már aligha alkalmazhatók, a semlegesítés során keletkező, alkáli vagy alkáliföldfém-szulfát, -szulfonát vagy egyéb só és a savgyanta többi komponensét alkotó szerves komponensek elhelyezési problémái miatt (Czechn. 141, 622)..

A másik fő próbálkozási terület a szerves komponensek hasznosítása, pl. utépítési bitumenként, vagy felületaktív anyagként, azonban ezen termékek minősége szintén nem éri el a kívánt minőséget, illetve nem minden savgyantahulladék ártalmatlanítható és hasznosítható ily módon (JP 57,149,388, JP 02,229,746, SU 1,104,145; SU 1,260,384; SU 1,278,325, FR 2,501,710)

A savgyanta elégetése magas kéntartalma miatt csak rendkívül bonyolult módon, méisztartalmú fluidágyas kemencékben valósítható meg, amely rendkívül magas fajlagos megsemmisítési költséggel jár. (EP 5965). Voltak próbálkozások a keletkezett füstgáz kénsavgyártásra való hasznosítására, azonban a füstgáz szén-dioxid tartalma ezt is nagymértékben megnehezíti (Zinov'ev, M. D., Khim. Tekhnol. Toplív. Masel., 1959, 4(12), 14-19; Shafer, J. R., Bogadi, J. S., Chem. Eng. Progress, 1980, 76(10), 70-75).



Környezetvédelmi szempontból előnyös a nagynyomású hidrogénezés, ahol a kéntartalom H_2S formában nyerhető ki, és elégethető szénhidrogén fázis marad vissza, azonban a módszer technikai kivitelezése igencsak bonyolult.

A savgyantát kalcium-karbonáttal vagy dolomittal fluidágyban $700\text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékleten lehet elégetni, amikor a kén-dioxid mintegy 98%-a visszamarad a gipszben ill. magnézium-szulfátban. Alacsonyabb hőmérsékleten az égés tökéletlensége, magasabb hőmérsékleten az jelent problémát, hogy a savgyanta szerves részének krakkolódása során keletkező gipsz az alkáliföldfém-karbonátokkal ill. szulfátokkal reakcióba lép, így jelentős lesz szén-monoxid ill. kén-dioxid emisszió.

Jelen találmány alapja az a meglepő felismerés, hogy kalcium-karbonát-savgyanta keverék helyett, a kalcium-szulfonátokat alkalmazva (a kémiai hidromechanizációs kezelés során keletkeznek), az $500\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban a minta szervesanyagtartalma levegő jelenlétében teljesen kiégethető, a képződő gipsz redukciója nélkül. A kén-dioxid emisszió kísérleteink során az összes kéntartalom mintegy 0.5-0.7%-a, amely alacsonyabb a legeredményesebb fluidágyas kísérletekben tapasztaltnál is.

Jelen találmány szerinti eljárásban, a frissen keletkezett, még folyékony állapotú savgyantát, illetve a savgyantagödrökből kinyerhető folyékony részt és a megszilárdult és/vagy lesemlegesített részt külön kezeljük. A savgyanta folyékony részének kénsav és szulfonsav tartalmát a jelenlevő szerves anyagok segítségével termikus kezeléssel, levegő kizárása mellett redukáljuk, amikor a kiindulási savgyanta kéntartalmának megfelelően, illetve a kezelés hőfokának ($200\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$) illetve idejének (0.5-4 h) megfelelő megválasztásával elérhető, hogy szilárd termékként 0.5-4% kéntartalmú koksz, gázhalmazállapotú termékként pedig vízgőzt és 0.5-25% szén-dioxidot tartalmazó kén-dioxidot kapunk. A szilárd termékként kapott kokszot önmagában vagy a kéntartalom megfelelő határérték alatt tartásához kenet nem tartalmazó éghető anyaggal (pl. szalma, fűrészpor, stb.) elegyítve brikettáljuk és részben értékesítjük, részben az eljárás hőenergiaszükségletének fedezésére fordítjuk.

A megszilárdult terméket önmagában ismert módon kalcium-hidroxid/kalcium-szulfonát eleggyel kezeljük, kémiai hidromechanizációs módszerrel, majd a termékként kapott kalcium-szulfonátokat $500\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$, előnyösen $500\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ között kiégetjük.

A kémiai hidromechanizációs kísérletekhez szükséges kalcium-szulfonátokat a megszilárdult savgyantarész nátrium-hidroxidos oldásával, majd ezt követő kalcium-kloridos kezeléssel állítottuk elő. A kokszolás ill. az égetés energiaszükségletét a képződő kokszból gyártott brikett ill. a savgyantatárolók felszínéről kinyerhető szénhidrogénrész elégetésével fedezzük.

Jelen találmány szerinti eljárás termikus kezelése során keletkező gázhalmazállapotú termékeket, amely vízgőzt, szén-dioxidot, szénhidrogén gőzöket és gázokat valamint kén-dioxidot tartalmaz (felhasználható a kokszolásra szánt savgyanta anyagáram előmelegítésére) megfelelő hűtés után egyen-, ellen- vagy keresztáramú abszorberoszlopban 1-30%-os, előnyösen



10 %-os hidrogén-peroxid oldatban elnyeletjük, az elegyet az elnyeletés közben intenzíven hűtve (exoterm reakció), amikor termékként egy kevés oldott szén-dioxidot is tartalmazó kénsavoldathoz jutunk, amely kalcium-hidroxiddal elegyítve egy minimális mennyiségű (csak a karbonátszemcsék felületén kialakuló szulfát védőrétegnek köszönhetően) kalcium-karbonátot tartalmazó gipsszé alakul, amelyet szűrés után értékesíthetünk, illetve a savgyantagödrök feltöltésére használhatunk.

A kalcium-szulfonátok kiégetése során visszamaradt kiégett gipsz töltőanyagként használható. A kiégetés egy endoterm vízvesztési, exoterm égési és endoterm fázisátalakulási lépcsőből áll. A hőmérsékletet alacsony értéken tartva a gipsz fázisátalakulása nem megy végbe, így ennek a hőszükséglete megtakarítható.

Erőteljes keveréssel elérhető, hogy a kalcium-karbonát (a mészből és a szén-dioxid tartalomából keletkezik) teljes egészében elreagáljon a képződött kénsavval, és teljes mértékben kalcium-szulfáttá alakuljon.

Hasonló elven, ammónium-hidroxidos vagy kálium-hidroxidos kezeléssel műtrágya alapanyagok nyerhetők (ammóniumszulfát és kálium-szulfát) ki. Bárium-karbonátos kezelés hatására bárium-szulfát keletkezik, amely festékgyártási alapanyagként hasznosítható.



Kísérleti rész

A savgyantamintát 40%-os nátrium-hidroxidban feloldottuk, majd 10 perc keverés után (enyhe melegedés) 10%-os kalcium-klorid oldatot adagoltunk az elegyhez. A képződött sárgásfehér agyagszerű csapadékot leszűrtük, levegőn megszártottuk. Az IR vizsgálatok szerint fő tömegében gipszet és kalcium-szulfonátokat tartalmaz.

Az így kapott mintát 5 C°/perc felfűtési sebesség mellett 1000 C°-ra hevítettük, a képződött gázokat 10%-os hidrogén-peroxid oldatban elnyelettük. Az elnyeletőben kis mennyiségű szénhidrogén fázis is megjelent. A kénsavtartalmat az elnyeletőben titrálással határoztuk meg.

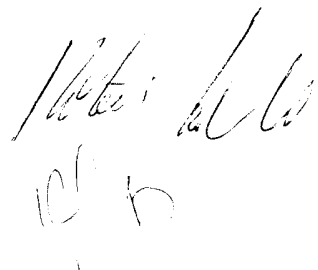
Egy másik mintát zárt edényben 600 C°-on pirolizáltunk. A kapott termék elemanalízise alapján 2-4% kéntartalmú és 4-6% hidrogéntartalmú kokszt kaptunk, amely alacsony kéntartalmú anyagokkal, pl. szalmával, fűrészporral brikettálva közvetlenül elégethető.

Szabadalmi Igénypontok

1., Eljárás kőolajipari eredetű savgyanta ártalmatlanítására, a folyékony és a megszilárdult rész különválasztásával, a folyékony részt közvetlenül, a megszilárdult részt pedig vizes kalcium-szulfonát/kalcium-hidroxid szuszpenzióval kémiai-hidromechanizációs kezelés után termikusan kezeljük, azzal jellemezve, hogy a folyékony részt 400-1000, előnyösen 500-600 C°-on levegő kizárásával pirolizáljuk, a képződött kokszot 0-99, előnyösen 50% mennyiségű, alacsony kéntartalmú és könnyen elégethető szerves anyaggal, előnyösen fűrészporral vagy szalmazúzalékkal brikettáljuk, a megszilárdult részből kinyert kalcium-szulfonátokat pedig 400-1000 C°-on, előnyösen 500-550 C° levegő jelenlétében kiégetjük, a két folyamat során keletkezett füstgázokat 1-30%, előnyösen 10% hidrogén-peroxid tartalmú oldaton átbuborékolatjuk a kén-dioxid kénsavvá alakításához, az oldat felszínén összegyűlt szénhidrogénfázist különválasztjuk, a képződött kénsavat lúgos kémhatású anyagokkal lesemlegesítjük, a maradékgáz szénhidrogéntartalmát egy vizes mosó után kapcsolt utóégetőben elégetjük.

2., Az 1. igénypont alatti eljárás azzal jellemezve, hogy a pirolízis illetve a kiégetéshez szükséges hőmérséklet elérésének hőigényét a folyékony rész pirolíziséből származó kokszból gyártott brikett elégetésével fedezzük.

3., Az 1. igénypont alatti eljárás azzal jellemezve, hogy a füstgázok hidrogén-peroxidos elnyeletéséből származó kénsavoldatok semlegesítéséhez lúgos kémhatású anyagként kálium- vagy ammónium-hidroxidot ill. karbonátot, valamint mészkövet, dolomitot, kalcium-hidroxidot, barnaszén elégetéséből származó hamut, a karbidgyártás melléktermékeként keletkező mészhulladékot, vagy más vegyipari folyamat bázikus melléktermékét használjuk.

Handwritten signature and initials in the bottom right corner of the page.