



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.06.76 (P. 190654)

Pierwszeństwo: 21.08.75 Austria

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.77

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1985

Int. Cl.³
C10G 17/10

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Karl Potuzak, Purkersdorf, Karl Diehl Wiedeń
(Austria)

Urządzenie do przeróbki kwaśnych produktów smołowych przez neutralizację i obróbkę cieplną

1

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do przeróbki kwaśnych produktów smołowych przez neutralizację i obróbkę cieplną, w którym produkty smołowe poddaje się neutralizacji suchymi tlenkami, wodorotlenkami lub w postaci stężonej wodnej zawiesiny albo węglanami ziem alkalicznych, korzystnie wapnem, a wytworzony powstały do stałego poreakcyjny wytwór po rozdrobnieniu poddaje się procesowi wylewania w temperaturze 350 do 500°C, natomiast powstałe w procesie wylewania gazowe produkty po domieszananiu rozruchowego paliwa i korzystnie pod wpływem działania energii spala się i w końcu pozostałości stałe z procesu wylewania, nie zawierające żadnych związków siarki zanieczyszczających środowisko, usuwa się z pieca do wylewania.

Kwaśne produkty smołowe stanowiące odpad przy rafinacji olejów mineralnych kwasami, wbrew dążeniu do ochrony środowiska dotychczas składowane na otwartych składowiskach i obsypuje się przeważnie wapnem lub spala się je.

Skladowanie produktów smołowych na otwartych składowiskach i obsypywanie ich wapnem stwarza niebezpieczeństwo zakażenia wód gruntowych, na skutek przesączenia się do wód gruntowych części olejowych, znajdujących się w tych kwaśnych produktach smołowych, natomiast spalanie kwaśnych produktów, chociaż nie stwarza niebezpieczeństwa zakażenia wód gruntowych, stwarza natomiast niebezpieczeństwo dla otoczenia,

2

zwłaszcza ludzi i zwierząt oraz roślin, ponieważ uchodzące do atmosfery spaliny, powstające ze spalania tych kwaśnych produktów smołowych, zawierające SO_2 i SO_3 , wytwarzają po zetknięciu się z parą wodną atmosfery kwas siarkowy.

Aby zmniejszyć ilość SO_2 i SO_3 w spalinach uchodzących do atmosfery, w niektórych przypadkach w piecach do spalania kwaśnych produktów smołowych, stosuje się specjalne wodne urządzenia wyłapujące SO_2 i SO_3 ze spalin. Powstałe przy tym kwasy: siarkowy i siarkawy muszą być zneutralizowane. Spalanie kwaśnych produktów smołowych w piecach zaopatrzonych w wodne urządzenia wyłapujące SO_2 i SO_3 ze spalin jest kosztowne i wymaga wysokich kominów. Wodne urządzenia wyłapujące SO_2 i SO_3 muszą być zaopatrzone w neutralizator do neutralizowania powstałych w nich kwasów: siarkowego i siarkawego oraz specjalnych kosztownych urządzeń do usuwania powstałego szlamu, stanowiącego wodną mieszaninę gipsu, smoły i oleju.

Celem wynalazku jest opracowanie urządzenia do przeróbki kwaśnych produktów smołowych przez neutralizację i obróbkę cieplną, w którym przeróbka byłaby ekonomiczna i technicznie prosta, a przede wszystkim nieszkodliwa dla otoczenia, a samo urządzenie byłoby proste pod względem konstrukcyjnym.

Urządzenie według wynalazku charakteryzuje się

tym, że zawiera urządzenie do jednoczesnego mieszania i neutralizacji kwaśnych produktów smołowych, środka neutralizującego, wypełniacza lub rozcieńczalnika składające się z odbieralnika, przyłączonego do urządzenia przenosząco-mieszającego, wyposażonego w układ środków przenosząco-mieszających oraz w wylot. Korzystnie środki przenosząco-mieszające stanowi para ślimaków napędzana za pomocą przekładni. Według jeszcze innej postaci wykonania środki przenosząco-mieszające stanowią rowkowane wałki umieszczone przestawnie wobec siebie i napędzane przeciwbieżnie. Według jeszcze innej postaci wykonania środki przenosząco-mieszające stanowi taśma przenośnikowa, nad którą znajduje się urządzenie mieszające, umieszczone w pobliżu otworu wlotowego odbieralnika.

Zaletą wynalazku jest prostota wykonania i niezawodność eksploatacji, dzięki czemu zapobiega się zatrutowaniu środowiska.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schematycznie urządzenie do przeróbki kwaśnych produktów smołowych, fig. 2 — urządzenie do mieszania i neutralizowania ze ślimakiem, w widoku z boku, fig. 3 — urządzenie według fig. 2 w częściowym wykroju, w widoku z góry, fig. 4 — inną postać wykonania urządzenia według fig. 2 z rowkowanymi wałkami, w widoku z boku, fig. 5 — urządzenie według fig. 4, w przekroju wzdłuż linii IV—IV, a fig. 6 — urządzenie według fig. 2 z przenośnikiem taśmowym.

Przedstawione na fig. 1 urządzenie składa się z zasobnika 1 dla środka neutralizującego, np. wapnia połączonego przewodem do którego jest przyłączony zasobnik 3 dla ziemi bielącej dodawanej dla środka neutralizującego, z urządzeniem do mieszania 4, do którego jest przyłączony zasobnik 1 dla środka neutralizującego, np. wapnia połączonego przewodem, do którego jest przyłączony zasobnik 2, dla poddawanych obróbce kwaśnych produktów smołowych.

Mieszanie i neutralizację kwaśnych produktów smołowych środkiem neutralizującym, jak również w danym przypadku innymi składnikami, przeprowadza się zgodnie z wynalazkiem w urządzeniu 4 do mieszania i neutralizowania. Gazowe produkty tworzące się przy tym procesie neutralizowania zostają doprowadzone do odbieralnika 5 z kąpielą wodną, gdzie następuje rozcieńczenie i następnie zneutralizowanie w postaci kwaśnych gazów, po czym zostają one odprowadzone przewodem 6. Stałe i półstałe produkty w razie potrzeby zostają następnie doprowadzane do rozdzielarki 7 i po rozdrobnieniu zostają odprowadzone do pieca do wylewania 8 i poddane procesowi wylewania. W procesie wylewania, prowadzonym w temperaturach od 300 do poniżej 500°C powstają gazowe produkty i stałe pozostałości wylewne, wolne od siarczków. Gazowe produkty zostają doprowadzone do komory spalania 9, w której również spala się doprowadzone przewodem 10 paliwo podtrzymujące spalanie, a przy rozruchu urządzenia paliwo rozruchowe. Gazy

odlotowe wychodzą kominem 11. Stałe pozostałości wylewne zostają odprowadzone przez urządzenie wyladowcze do zbiornika 12.

W celu przetworzenia stałych pozostałości wylewnych, w przypadku stosowania palonego wapna albo kamienia wapiennego jako środka neutralizującego, do znajdujących się w zbiorniku 12 stałych pozostałości wylewnych, składających się głównie z koksu wylewnego i gipsu, można ewentualnie dodać dodatki dalszych materiałów. Powietrze doprowadza się przewodem 13.

Przedstawione na fig. 1 urządzenie do mieszania 4 może być wykonane w kilku odmianach wykonania przedstawionych na fig. 2 do 6. Urządzenie do mieszania 4 składa się z odbieralnika 14, mającego kształt np. lejka lub bunkra, z dozownika 16 do doprowadzania kwaśnych odpadów i środków zubożających, takich jak wapno i tym podobnych oraz z urządzenia przenosząco-mieszającego 15.

Dozownik 16 znajduje się w przednim końcu odbieralnika 14 i ma za zadanie doprowadzanie kwaśnych produktów smołowych i alkalicznych produktów w przewidzianej małej ilości do odbieralnika 14. Urządzenie przenosząco-mieszające 15, przyłączone do odbieralnika 14, posiada kanał transportowy 17, który przebiega poziomo i ma na swoim jednym końcu otwór wlotowy 18 z odbieralnika 14, a na swoim drugim końcu otwór wylotowy 19.

W przykładzie wykonania urządzenia według fig. 2 i 3 w kanale transportowym 17 znajdują się dwa równoległe przebiegające ślimaki 20, 21, których zwoje zachodzą na siebie tak, że w trakcie transportowania materiału ślimaki te wzajemnie oczyszczają się. Oba ślimaki 20 i 21 mieszają i rozdrabniają transportowany przez nie materiał tak, że nie zachodzi sklejanie się zwojów ślimaków 20, 21. Wały 22, 23 są ułożyskowane w ściankach czolowych 24, 25 kanału transportowego 4 i połączone z przekładnią 26, która połączona jest ze źródłem napędu, na przykład silnikiem.

W przykładzie wykonania urządzenia według fig. 4 i 5, zamiast ślimaków 20, 21 są przewidziane rowkowane wałki 27, 28 które patrząc w kierunku wzdłużnym i z góry usytuowane są względem siebie przestawnie i są napędzane przeciwbieżnie tak, że obok przewidzianej przeróbki materiału następuje transport materiału w kierunku strzałki A.

Urządzenie według fig. 6 do transportu materiału posiada taśmę przenośnikową 29 bez końca, rozciągającą się wzdłuż kanału transportowego 17, nad którą znajduje się urządzenie mieszające 30, umieszczone w pobliżu otworu wlotowego 18 do kanału transportowego 17.

Zamiast drugiego ślimaka można zastosować odpowiednio inny element, na przykład łańcuch kół zębatach, który zazębia się z pierwszym zwojem ślimaka.

Sposób przeróbki kwaśnych produktów smołowych w urządzeniu według wynalazku przebiega następująco:

Mieszanie kwaśnej żywicy z kwasem siarkowym, tak zwany gudron, stanowiącą odpad przy rafi-

nacji oleju mineralnego za pomocą kwasu siarkowego poddaje się w urządzeniu według wynalazku procesowi neutralizacji, następnie rozdrabnia i wylewa w piecu wylewnym w temperaturze wylewania 300—400°C.

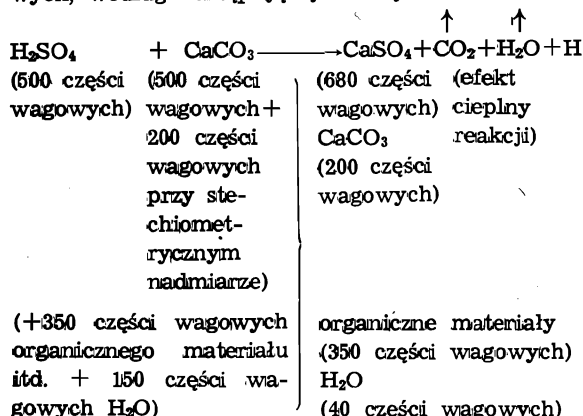
Gudron miał następujący skład:

500 części wagowych H_2SO_4

150 części wagowych H_2O

350 części wagowych wolnego oleju i organicznej substancji związanej z siarką.

Te 1000 części wagowych gudronu poddano procesowi neutralizacji za pomocą 700 części wagowych, według następującej reakcji:



1700 wagowych części gudronu $\longrightarrow$ 1270 części wagowych stałych zneutralizowanych składników + 430 części wagowych składników przechodzących w postać gazową.

Te 1270 części wagowych zneutralizowane składniki stałe nie nadają się do normalnego składowania, wskutek zawartych w nich szkodliwych organicznych materiałów — jak olej i sulfoniary i tak dalej.

Przy procesie wylewania z otrzymanych przy neutralizacji:

680 części wagowych $CaSO_4$

+200 części wagowych $CaCO_3$ — nadmiar oraz +około 70 części wagowych kwasu wylewnego (= około 20% istniejącego organicznego materiału)

otrzymuje się 950 części wagowych pozostałości wylewnych zdolnych do normalnego składowania.

Gazowe produkty wylewne zostały spalone, a stałe pozostałości wylewne poddano szeregu doświadczeń, których przeprowadzenie i wyniki są następujące:

Stałe pozostałości wylewne z przeróbki kwaśnych produktów smołowych według wynalazku poddano ługowaniu przy stałym obciążeniu, przy czym zastosowano destylowaną wodę do wylugowania. Zastosowano przy tym różne ilości wody do ługowania o temperaturze $20 \pm 2^\circ C$. Ługowanie trwało trzy dni, przy czym od czasu do czasu zatrzymywano ługowanie, aby zapewnić całkowite przemieszanie materiału. Po zakończeniu doświadczenia odciek filtrowano przez niebieską taśmę. W filtracie zostały ustalone wartości analizy według niemieckiego jednolitego sposobu badania wody, ścieków i szlamu (DEV). Oznaczenie COD jest dokonane według metody podanej w publikacji W.

Leithe „Analiza organicznego zanieczyszczania wody pitnej, wody użytkowej i ścieków” strona 51.

Uzyskano następujące wyniki badań.

5	ilość ługu	50 g/l	25 g/l	12,5 g/l
	wartość pH	8,15	8,05	7,85
	przewodność elektryczna w temperaturze $20^\circ C/\mu/cm$	20,50	14,00	10,15
10	zdolność do utleniania mg/l $KMnO_4$	90,0	51,5	34,0
	COD mg/l	91,0	30,2	19,6
	siarczan mg/l SO_4	1250	650	600
	chlorek mg/l Cl	6,4	6,7	5,0
15	siarczyny mg/l S	nie	nie	nie

wygląd wykryto wykryto wykryto
wszystkie próbki były klarowne, bez zapachu i bezbarwne.

20

Oceny wyników są następujące:

Wartość pH znajduje się w lekko alkalicznym zakresie. To wynika z nieznacznej rozpuszczalności materiałów stosowanych do neutralizacji kwasu siarkowego (np. węglanu wapna).

25

Elektryczna przewodność właściwa jest uwarunkowana przez sole wapniowe, wchodzące w roztwór, przede wszystkim przez siarczan wapniowy (rozpuszczalność jeżeli przy procesie wylewania tworzy się bezwodnik przyjmuje się 0,20 g na 100 g wody, przy czym rozpuszczalność trochę obniża się ze wzrostem temperatury).

30

Zdolność utleniania i COD leży mniej więcej w jednakowym układzie wielkości i wykazują stosunkowo nieznaczną wartość, która wynosi poniżej wartości potrzebnej do wylugowania odpadów domowych.

35

Zawartości siarczynu są typowe dla wylugowania gipsem względnie bezwodnikiem. Siarczyny nie stwierdzono, zatem nie zachodzi przy temperaturze koksowania redukcja siarczynu do siarczynu.

40

Otrzymane produkty w wyniku stosowania urządzenia według wynalazku zawierają wprawdzie nieznaczne ilości szkodliwych materiałów, ale w rzędnie wielkości, które są poniżej wielkości domowych odpadów. Zawartość siarczynu jest w tych produktach również w takim rzędzie wielkości, jaka znajduje się w wielu naturalnych składnikach gleby, np. mniej więcej jak w ile plastycznym, glinie itd. Otrzymane produkty po przeróbce według wynalazku kwaśnych produktów smołowych mogą być bezzwłocznie składowane na dowolnym składowisku i zmieszane z domowymi odpadami, gruzem budowlanym, ziemią, nie naruszając istniejących ustawowych przepisów dotyczących ochrony środowiska.

55

60

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do przeróbki kwaśnych produktów smołowych przez neutralizację i obróbkę cieplną, w którym produkty smołowe poddaje się neutralizacji suchymi tlenkami, wodorotlenkami lub w

65

postaci stężonej wodnej zawiesiny albo węglanami ziem alkalicznych, korzystnie wapnem, a wytworzony półstały do stałego po reakcji wytwór po rozdrobnieniu poddaje się procesowi wylewania w temperaturze 350 do 500°C, natomiast powstałe w procesie wylewania gazowe produkty po domieszanu rozruchowego paliwa i korzystnie pod wpływem działania energii spala się i w końcu pozostałości stałe, z procesu wylewania, nie zawierające żadnych związków siarki zanieczyszczających środowisko, usuwa się z pieca do wylewania, **znamiennie tym**, że zawiera urządzenie (4) do jednoczesnego mieszania i neutralizacji kwaśnych produktów smołowych, środka neutralizującego, wypełniacza lub rozcieńczalnika, składające się z odbieralnika (14) przyłączonego do u-

rządzenia przenosząco-mieszającego (15), wyposażonego w układ środków przenosząco-mieszających (20, 21; 27, 28; 29, 30) oraz wylot (19).

2. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że środki przenosząco-mieszające stanowi para ślimaków (20, 21) napędzana za pomocą przekładni (26).

3. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że środki przenosząco-mieszające stanowią rowkowane wałki (27, 28), umieszczone przestawnie wobec siebie i napędzane przeciwbieżnie.

4. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że środki przenosząco-mieszające stanowi taśma przenośnikowa (29), nad którą znajduje się urządzenie mieszające (30), umieszczone w pobliżu otworu wlotowego (18) odbieralnika (14).

FIG. 1

