

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217582
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 02 02 81
(21) [PV 728-81]

(40) Zveřejněno 30 04 82

(45) Vydáno 15 09 84

(51) Int. Cl.³
C 09 C 1/56

(75)
Autor vynálezu

JÁRA VLADIMÍR ing., PRAHA, KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc.,
LITVÍNOV, SÝKORA MILAN ing. CSc., HAMR u LITVÍNOVA, NEČESANÝ
FRANTIŠEK ing., MOST, SVOBODA KAREL ing., LITVÍNOV

[54] Způsob demineralizace sazí

1

2

Vynález se týká demineralizace sazí, vznikajících při parciální oxidaci ropných a dehtových zbytkových podílů, které se demineralizují extrakcí peletek těchto sazí, vzniklých při pelétizaci sazí ze sazových vod nepolárními rozpouštědly, minerálními kyselinami. Dosáhne se vysoké kvality sazí a zvýší se účinnost procesu demineralizace.

Při parciální oxidaci ropných a dehtových zbytkových podílů se získává surový generátorový plyn, který obsahuje saze. Tyto saze se ze surového generátorového plynu vypírají vodou, přičemž odpadá tzv. sazová voda, obsahující obvykle 10 až 25 g/l sazí.

Saze se ze sazové vody oddělují peletizací, při které se obsažené saze převádí přidavkem rozpouštědla na peletky.

Oddělené peletky se buď přidávají zpět do zplyňované suroviny, anebo se spalují ve zvláštních topeništích.

Z oddělených peletek lze obsažené saze získávat a používat je pro různé průmyslové účely, jako např. při výrobě černých typů polyolefinů, polyvinylchloridu, kaučukových směsí, různých sorpčních materiálů určených pro výrobu suchých článků.

Při některých aplikacích je na závadu, že saze, získané jako vedlejší produkt parciální oxidace, obsahují zvýšený obsah popelovin, zejména sloučeniny vanadu, niklu, železa, křemíku, zinku, sodíku, vápníku, hliníku, titanu. Obsah popelovin v sazích z parciální oxidace mazutu je např. v rozmezí 0,5 až 1,2 % hmot.

Proto bylo zkoušeno snížit obsah popelovin. Přitom se postupovalo tak, že se saze získané z peletek po oddělení použitého benzínu nebo jiného rozpouštědla loužily anorganickou kyselinou a tím se snižoval obsah popelovin. Nevýhodou tohoto postupu je, že se izolované suché saze musí znovu přivádět do styku s vodným roztokem anorganické kyseliny a po demineralizaci opět z reakční směsi oddělovat a znovu sušit.

Dále bylo zkoušeno zahušťovat saze obsažené v sazové vodě filtrací, případně za přidavku flokulantu a zahuštěné saze obsahující až 15 % sazí jako sušiny loužit anorganickou kyselinou. Velkou nevýhodou tohoto postupu je, že při odvodňování zahuštěných sazí se ve vodě rozpouštěné podíly převedou do vyislovaných sazí. Nevýhodné je i zahušťování sazí ze sazové vody filtrací a loužení sazové suspenze.

Nyní bylo zjištěno, že způsob demineralizace sazí z parciální oxidace ropných a dehtových zbytků extrakcí anorganickou kyselinou lze provádět tak, že extrakci vodným roztokem kyseliny dusičné nebo solné nebo sírové nebo fluorovodíkové se podrobí peletky sazí, získané o sobě známým způsobem při peletizaci sazí ze sazové vody za přidavku nepolárního rozpouštědla, např. benzinu, aromatických nebo halogenovaných uhlovo-

díků. Vhodné jsou např. primární ropné benziny, 60 až 80 °C, nebo 80 až 110 °C, petroleje, odfenolovaný dehtový benzin, trichloretylén, toluen.

Po demineralizaci pomocí anorganické kyseliny a propírání vodou se oddělené peletky zbaví obsaženého rozpouštědla a vody a získají se předčištěné saze. V případě, je-li to výhodné, např. nejsou-li vysoké nároky na čistotu sazí, může se stupeň demineralizace vyčlenit z provozu. To zvyšuje flexibilitu výroby sazí z parciální oxidace a umožňuje vyrábět různé druhy sazí s rozdílným obsahem popelovin.

Demineralizace byla zkoušena pomocí zředěných kyselin dusičné, solné a sírové. Se všemi těmito kyselinami lze podstatně snížit obsah obsažených popelovin. S výhodou lze používat zředěných roztoků kyseliny dusičné, např. 10 až 15 %.

Demineralizaci peletek může být výhodné provádět v několika stupních; pak lze zakoncentrovat vyložené sloučeniny vanadu, niklu a dalších látek a usnadnit jejich izolaci.

Způsob demineralizace sazí z parciální oxidace mazutu podle vynálezu je zřejmý z následujících příkladů.

Příklad 1

Sazová voda z parciální oxidace mazutu, asi 40 °C teplá, se peletizuje benzinovou frakcí 60 až 80 °C v poměru rozpouštědla a sazové vody v rozmezí 1:12 až 1:16 a to podle obsahu sazí v sazové vodě. Získané peletky jsou dobře oddělitelné na vibračním síti a jsou nelepivé; mají např. toto složení:

rozpouštědlo	cca 75 %
saze	cca 20 %
voda	cca 5 %

Oddělené peletky jsou ve formě kuliček, z kterých je 95 % v rozmezí velikosti kuliček o průměru 0,8 až 3 mm.

Oddělené kuličky byly louženy 10 % kyselinou dusičnou. 1 l peletek se míchal s 1,5 l 10 % kyseliny dusičné při 20 a 50 °C po dobu 30 minut. Pak se oddělené peletky propaly kondensátem. Oddělování peletek po loužení i praní vodou probíhá bez nesnází. Průběh odstraňování popelovin ze sazí, vztaženo na suché vyislované saze byl následující:

	obsah popelovin % hmot.	% odstranění popelovin	obsah Ni mg/kg	obsah V mg/kg
vstupní saze	0,506	—	1 049	1 116
saze loužené při 20 °C	0,15	70,3	450	61
saze loužené při 50 °C	0,117	76,9	270	38

Demineralizace saze z loužení při 50 °C měly tyto vlastnosti:

sypná hmotnost g/l	200
obsah popelovin % hmot	0,117
jodové číslo mg J/g	850
spec povrch m ² /g	890
olejové číslo ml/100 g	700

Příklad 2

Peletky připravené podobně jako u příkladu 1 v množství 1 litr byly demineralizovány 1,5 l 20 % kyseliny solné při 60 °C po dobu 30 minut.

Po proprání kondensátem byl zjištěn ve vyislovaných suchých sazích obsah popelovin 0,75 % hmot.; popeloviny byly tedy odstraněny z 92 %.

Příklad 3

Peletky připravené podobně jako u pří-

kladu 1 byly v množství 1 litr demineralizovány 1,5 l 35 % kyseliny dusičné při 55 °C po dobu 40 minut.

Po proprání kondensátem byl zjištěn obsah popelovin ve vyislovaných suchých sazích 0,015 %. Vstupní saze obsahovaly 0,95 procent hmot. popelovin; popeloviny byly tedy odstraněny z 98,4 % hmot.

Příklad 4

Peletky připravené podobně jako u příkladu 1 byly v množství 1 litr demineralizovány 1,5 l 35 % kyseliny sírové při 60 °C po dobu 40 minut.

Po proprání kondensátem obsahovaly vyislované suché saze 0,1 % hmot. popelovin. Vstupní saze obsahovaly 0,75 % hmot. popelovin; popeloviny byly tedy odstraněny z 86,6 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob demineralizace sazí z parciální oxidace ropných a dehtových zbytků extrakcí anorganickou kyselinou, vyznačený tím, že extrakci vodným roztokem kyseliny dusičné nebo solné nebo sírové se podrobí pe-

letky sazí, získané o sobě známým způsobem při peletizaci sazí ze sazové vody za přídavku nepolárních rozpouštědel, např. benzínu, aromatických nebo halogenovaných uhlovodíků.