

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

84525

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.02.72 (P. 153522)

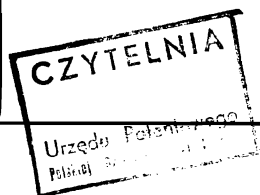
Pierwszeństwo: 17.02.71 dla zastrz. 1—2
19.07.71 dla zastrz. 3—4
Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 15.04.73

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1976

MKP C01b 17/06
C10b 57/08

Int. Cl.² C01B 17/06
C10B 57/08



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: TRW Inc. Redondo Beach, Kalifornia
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wydzielania siarki pirytovej z węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania siarki pirytovej z węgla i stałych pochodnych węgla przez utlenianie i ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznym siarki z pirytovej zawartych w węglu.

Reakcja chlorku żelazowego z dwusiarczkiem żelaza z wytworzeniem wolnej siarki jest znana. Jednakże nie oczekiwano, że reakcją między jonem żelazowym (na przykład $FeCl_3$) i pirytem można by wykonać w środowisku węgla, ponieważ piryt jest rozproszony w bardzo rozdrobnionej postaci w matrycy węglowej i wiadomo, że przenikanie takiej organicznej matrycy przez wodę jest bardzo utrudnione.

Ponadto nieoczekiwanie następuje ulatnianie się siarki z węgla, a należałoby raczej oczekiwać, że wolna siarka ponownie połączy się z żelazem lub z węglem podczas ogrzewania. Wiadomo także, że piryty żelaza można rozpuścić po ich utlenianiu w matrycy węglowej przy użyciu silnych wodnych środków utleniających, takich jak HNO_3 , H_2O_2 lub $HOCl$. Powoduje to zamianę zawartej siarki w siarczan, a nie w wolną siarkę.

Stanowi to podstawę analizy chemicznej na zawartość siarki pirytovej w węglu, jednakże takie silne środki utleniające powodują także silne utlenienie organicznej zawartości węgla. W przeciwieństwie do tego sole żelazowe są prawie całkowicie selektywne w tym znaczeniu, że nie naruszają organicznego składnika węgla. Dlatego właś-

2

nie sole żelazowe, a nie HNO_3 , H_2O_2 lub $HOCl$, umożliwiają tani sposób usuwania pirytovej z węgla.

Obecnie węgiel stosowany jest głównie do otrzymywania energii elektrycznej i w zakładach ciepłowniczych. Jedną z podstawowych cech ujemnych stosowania węgla kopalnianego wynika z jego dużej zawartości siarki, która dochodzi do 5%.

W przeliczeniu na 4%-ową zawartość siarki, zakład o mocy miliona kilowatów spala dziennie około 8500 ton węgla, i w związku z tym wysyła do atmosfery dziennie 6 ton dwutlenku siarki. Gdyby można było tę siarkę usunąć i poddać reakcji chemicznej, to możnaby wytworzyć dziennie 900 ton H_2SO_4 .

Od dawna wiadomo, że obecność SO_2 w atmosferze albo opóźnia wzrost roślin, albo też niszczy roślinność. Ponadto, potencjalne zagrożenie ludzi jest mniej więcej takie samo, jak zagrożenie światła roślinnego.

Istnieje możliwość usuwania siarki pirytovej z węgla sposobem flotacji pianowej lub przemysłem; jednakże sposoby te nie są selektywne i dlatego znaczna ilość węgla jest stracona razem z popiołem i pirytem. Dlatego jedynym dotychczas rozwiązaniem jest po prostu spalanie węgla o małej zawartości siarki.

Jednakże w wielu okręgach objętych kontrolą zanieczyszczenia środowiska zabronione jest obecnie stosowanie węgla zawierającego powyżej 1%

siarki. Wynikiem tego było ostre ograniczenie zużycia wielu gatunków węgla ze Stanów Zjednoczonych, z których 90% zawiera przeciętnie około 2,5% siarki. Spowodowało to import olejów paliwowych o małej zawartości siarki do zastosowań domowych i przemysłowych. Zapasy ropy naftowej, która stanowi źródło tych olejów, prawdopodobnie skończą się w ciągu najbliższych 20—30 lat, podczas gdy zapasy węgla wystarczą co najmniej na kilkaset lat.

Celem wynalazku jest sposób zmniejszenia zawartości siarki, w szczególności siarki pirytowej w węglu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowiec węglowy traktuje się w temperaturze 50—100°C wodnym roztworem soli żelazowej, zawierającym 0,3—0,5 mola jonu żelazowego, po czym oddziela się przez filtrację poddany obróbce surowiec z którego usuwa się siarkę w znany sposób, natomiast roztwór zawierający jon żelazowy, regeneruje się i zawraca do procesu.

W sposobie według wynalazku poddaje się reakcji piryt zawarty w węglu z roztworem zawierającym skuteczną ilość jonu żelazowego i uzyskuje się w ten sposób wolną siarkę z dużą wydajnością. Korzystne jest stosowanie jonu Fe^{3+} , w szczególności w postaci $FeCl_3$; inne sole żelazowe, takie jak octan, azotan, siarczan, cytrynian, tlenek, siarczan amonowo-żelazawy itd. mogą być także użyte. Typowa reakcja przebiega według schematu $2FeCl_3 + FeS_2 \rightarrow 3FeCl_2 + 2S$. Proces prowadzi się przez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej do wrzenia pod chłodnicą zwrotną.

Roztwór poreakcyjny zawierający pewną ilość wolnej siarki, chlorek żelazawy i ewentualnie nieprzereagowany chlorek żelazowy oddziela się od węgla przez odsączenie.

Następnie węgiel płucze się i suszy, korzystnie przez ogrzewanie pod próżnią; powoduje to ulotnienie się większej części wolnej siarki.

Jeśli jest to pożądane, to powtórne płukanie, sączenie i ogrzewanie pozwoli usunąć więcej siarki i ewentualnie pozostałych jonów żelazowych. Można zastosować jedną lub kilka ekstrakcji odpowiednim organicznym rozpuszczalnikiem siarki, takim jak benzen, nafta lub para-krezol, w celu dalszego zmniejszania zawartości siarki w węglu.

Regeneracja nie zużytego roztworu chlorku żelazowego i chlorku żelazowego może być dokonana przez zateżenie najpierw roztworu przez odparowanie przeważającej ilości wody. Stężony roztwór chłodzi się, co powoduje wytrącanie chlorku żelazowego i oddzielenie go od chlorku żelazowego, który w przeważającej ilości nadal pozostaje w roztworze. Wytrącony chlorek żelazawy utlenia się powietrzem do chlorku żelazowego i tlenku, w końcu chlorek żelazowy zawraca się a tlenek żelaza odzyskuje.

Typowe temperatury stosowane podczas obróbki mogą zmieniać się w granicach 50°C—110°C. Czas ogrzewania pod chłodnicą zwrotną wynosi zwykle 1/2—2 godzin i powyżej. Typowe wielkości cząstek węgla mogą się zmieniać od 200 mesh do kawałków 1, 2 cm. Można stosować ciśnienie atmosferyczne, lecz mogą być także stosowane wyższe ciśnienia.

Skuteczna ilość jonu żelazowego użyta do ekstrakcji zależy od ilości węgla poddanego obróbce oraz zawartości w nim węgla pirytowego, pożądanej ilości ekstrahowanej siarki, czasów ekstrakcji, temperatur ekstrakcji, stężenia jonu żelazowego w roztworze itd.

Węgłe, które mogą być stosowane w sposobie według wynalazku, obejmują te rodzaje węgla, które uważa się za węgle w znaczeniu popularnym lub handlowym, takie jak antracyt, węgiel drzewny, koks, węgiel kamienny, węgiel brunatny itd. Ponadto, sposobem ekstrakcji według wynalazku można oczyszczać substancje zwęglone pochodzące z hydrokrakingu węgla i miał węglowy.

Wynalazek wyjaśniają rysunki 1 i 2, na których przygotowany roztwór chlorku żelazowego i węgiel są podawane do reaktora pirytowego 10, znajdującego się w temperaturze około 100°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Piryt (FeS_2) ekstrahuje się z węgla, a zawieszinę zawierającą nie przereagowany chlorek żelazowy, chlorek żelazawy, siarkę, dwusiarczek żelaza i przerabiany węgiel przesyła się do zespołu filtracji węgla 11. Próżniowe filtry tarczowe w zespole filtracji węgla stosuje się w celu oddzielenia zasadniczej części roztworu chlorku żelaza od przerabianego węgla.

W sekcjach płukania węgla 12, 13, 14 i 15, stosuje się cztery etapy przeciwwądowego płukania z pośrednimi etapami sączenia w celu zmniejszenia ilości pozostającego w węglu chlorku do zawartości poniżej około 100 ppm. Odpowiedni czas przebywania węgla podczas każdego etapu płukania wynosi około 15 minut, obrotowe próżniowe filtry tarczowe stosuje się w celu oddzielenia węgla i przepłukiwania roztworu pomiędzy etapami płukania.

Następnie przesyła się przemyty węgiel do urządzenia do suszenia węgla 16, w którym stosuje się obrotowe parowe suszarki rurowe w celu usunięcia wody z płukanego węgla, przy czym czynność tę wykonuje się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze około 100°C. Następnie ogrzany suchy węgiel doprowadza się do zespołu odparowania siarki 17, w którym wolna siarka, która została wytworzona podczas reakcji ekstrakcji w reaktorze 10, zostaje odparowana pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze około 232°C lub pod zmniejszonym ciśnieniem (30 minut) w temperaturze 138—176°C. Odparowaną siarkę usuwa się przy użyciu gazowego azotu do urządzenia kondensacji siarki 18 i chłodzi do temperatury około 107°C, co powoduje kondensację siarki. Następnie para siarki przechodzi do zespołu odzyskiwania w postaci jasnej siarki. Następnie przerobiony węgiel o zmniejszonej zawartości pirytu przesyła się do użytkowania.

Na etapie regeneracji chlorku żelazowego przez sącz z zespołu filtracji węgla 11 przechodzi do zespołu zagęszczania 19, w którym wodę odparowuje się z roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze około 100°C. Następnie stężony roztwór przesyła się do zespołu wytrącania 20, w którym wytrąca się chlorek żelazawy przez ochłodzenie roztworu do temperatury 68°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Nieprzereagowany

5

roztwór chlorku żelazowego z zespołu wytrącania 20 ogrzewa się w podgrzewaczu 21, a następnie łączy się z roztworem chlorku żelazowego przygotowanym do zasilania reaktora 10.

Osad chlorku żelazowego, który oddzielono przez odsączenie roztworu od chlorku żelazowego w reaktorze 20, przenosi się do pieca utleniającego powietrzem 22, w którym jest on z powrotem utleniany do chlorku żelazowego i tlenku żelaza, według następującej reakcji: $FeCl_2 + 3/2 O_2 \longrightarrow 4 FeCl_3 + Fe_2O_3$. W reakcji tej stosuje się powietrze i wykonuje się ją pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 250°C.

Utleniony osad (chlorek żelazowy i tlenek żelaza) przenosi się następnie do zespołu rozpuszcza-

6

Roztwór chlorku żelazowego zawraca się do wyjściowego roztworu chlorku żelazowego stosowanego w reaktorze 10. Tlenek żelaza odsąca się od roztworu chlorku żelazowego i można go odsyskiwać jako produkt uboczny.

Typowymi węglami, które mogą być stosowane w sposobie według wynalazku, są węgle Missouri, Lower Freeport, Bevier, Indiana No. V i Pittsburgh. Zaraz po wydobyciu węgle te zawierają różne postacie siarki podane w tabeli 1. Podczas przechowywania na powietrzu powstają nieznaczne ilości siarki siarczanowej z siarki pirytovej.

W tabeli 2 zestawiono początkową zawartość siarki pirytovej w węglach Missouri i Lower Freeport oraz zmniejszanie zawartości siarki w

Tabela 1

Związki siarki w węglu

	Bevier	Lewer Freeport	Indiana No. V	Pittsburgh
Pirytowa, % S	1,7—2,3	2,2—3,8	1,5—1,8	0,5—1,7
Organiczna, % S	1,7—2,3	0,4—0,8	1,5—1,8	0,5—0,7
Łącznie % S	3,5—4,5	3,0—4,2	3,0—3,5	1,2—2,2

nia-sączenia 23, w którym rozpuszczalny chlorek żelazowy oddziela się następnie od nierozpuszczalnego tlenku żelaza przez rozpuszczenie w wodzie.

wyniku działania $FeCl_3$. Można zauważyć, że znaczne zmniejszenie zawartości siarki pirytovej występuje już po jedno-

Tabela 2

Dane dotyczące ekstrakcji $FeCl_3$

Węgiel	Nr próbki	Ciężar węglag	Objętość $FeCl_3$	Molowość $FeCl_3$	2Fe + Fe pirytovej	Czas ogrzewania 90°C godz.	Strata ciężaru po płukaniu i suszeniu % wag (5)	Siarka met. Eschka (1) % wag	Fe w węglu % wag (2)	Siarka pirytovej usunięta %
Missouri, bez obróbki, wielkość ziarna 200 mesz	—	—	—	—	—	—	—	4,75	1,65	—
Missouri, wielkość ziarna 200 mesz	1	40	200	0,5	$\frac{3,9}{1}$	16	—	—	0,22	—
Missouri, wielkość ziarna 200 mesz	2	50	500	0,3	$\frac{5}{1}$	2	-9,1	4,18	0,86	-31%
Missouri, wielkość ziarna 200 mesz	3	30	500	0,5	$\frac{13}{1}$	20	+2,0	4,17	0,84	—
Missouri, wielkość ziarna 200 mesz	—	—	—	—	—	—	—	3,67	0,19	-62%
Lewer Freeport bez obróbki, wielkość ziarna 14 mesz	—	—	—	—	—	—	—	3,65	0,19	—
Lower Freeport wielkość ziarna 14 mesz	4	50	730	0,5	$\frac{6}{1}$	2	(3) -14,1	(4) 1	3,54 3,99	3,16 3,52
Lower Freeport wielkość ziarna 14 mesz	—	—	—	—	—	—	—	1,99	1,10	-70%

1) ASTM D 271.

2) Sposób Bureau of Mines oraz według Standard Methods of Chemical Analysis, Furman, tom 1, str. 542.

3) Uwagi: Pozostałość usunięta ze skraplacza analizowano przy użyciu elektronowej mikros sondy, wyniki: główne składniki Fe, S, Si, O, C; ślady Ca, Cl, Al.

4) Powstały żółte kryształki; analiza kroplowa z rtęcią potwierdziła obecność wolnej siarki.

5) Próbkę 2 przemywano dwukrotnie 250 cm³ gorącej wody i suszono w ciągu 24 godzin w temperaturze 90°C w suszarce próżniowej. Próbki 3 i 4 przemywano dwukrotnie 250 cm³ gorącej wody i suszono 72 godziny w temperaturze 90°C w suszarce próżniowej.

7
razowym działaniu FeCl_3 połączonym z płukaniem wodą i suszeniem.

W tabeli 3 pokazano wpływ zastosowania rozpuszczalnika organicznego do usuwania wolnej siarki, która pozostaje po działaniu FeCl_3 i płukaniu wodą.

8
ciu FeCl_3 na różne rodzaje węgla, przy zastosowaniu warunków reakcji zbliżonych do podanych w tabeli 2. Z tabeli 4 wynika, że 72—93% zawartości siarki pirytovej można usunąć w ciągu 2 godzin działając 0,5 M FeCl_3 na wiele różnych węgli. Ponadto sposób nadaje się do wszystkich węgli a w

Tabela 3
Dane dotyczące ekstrakcji rozpuszczalnikowej po działaniu FeCl_3 i płukaniu wodą

Nr próbki	Rozpuszczalnik	Sposób ekstrahowania	Strata/ /przyrost wagi	Stężenie siarki wg metody Eschka	% ekstrakcji
1	benzen 5—10 min.	3 razy płukanie na gorąco, 80°C, po 100 ml	—	3,22 3,21	84%
2	benzen 5—10 min.	3 razy płukanie na gorąco, 80°C, po 100 ml	0	3,62 3,61	60%
3a	benzen 5—10 min.	3 razy płukanie na gorąco, 80°C, po 100 ml	+2	3,06 3,03	89%
3b	p-krezol	$\frac{1}{2}$ godziny, 200°C pod chłodnicą zwrotną	—13,6%	2,81 2,18	110%
4	benzen 5—10 min.	3 razy płukanie na gorąco, 80°C, po 100 ml	—	2,23 1,77	74%

Z danych przedstawionych w tabeli 3 wynika, że działanie rozpuszczalnikiem organicznym powoduje ekstrahowanie przeważającej części siarki pirytovej; ponadto, widać, że użycie parakrezolu powoduje ekstrakcję zarówno organicznej, jak i pirytovej siarki. Jakkolwiek zakres podanych wydajności wynosi od 60% do co najmniej 89%, to ten zakres wydajności można zmieniać przez zmienianie takich czynników, jak czas płukania, wielkość cząstek, ilość i stężenie FeCl_3 i rozpuszczalników, rodzaj soli żelazowej, temperatura ogrzewania pod chłodnicą zwrotną itd.

W tabeli 4 pokazano wpływ ekstrakcji przy uży-

35 przypadku węgla Indiana No. V wydajność ekstrakcji była doskonała.

Sposób według wynalazku jest bardzo wydajny, dzięki temu, że co najmniej 60% siarki pirytovej ulega ekstrakcji, a żelazo stosowane do ekstrakcji jest z łatwością odzyskiwane w ilości około 85—90% i może być ponownie użyte. Ponadto, usuwanie żelaza jest ułatwione przez fakt, że żelazo zawarte w roztworze ekstrakcyjnym zawierającym FeCl_3 , niczym nie różni się od żelaza w pircie; dlatego nie potrzebne są żadne specjalne sposoby oddzielania różnych metali w operacji płukania-ekstrakcji, jeśli pożądanym jest zawracanie metalu.

Tabela 4
Dane dotyczące usuwania siarki

Węgiel ^{a)}	Ilość usuniętej siarki całkowitej %	Ilość usuniętej siarki pirytovej %	Początkowa zawartość siarki całkowitej %	Końcowa zawartość siarki całkowitej %
Lower Freeport	48	75	3,87	2,01
Lower Freeport	64	72	3,40	1,23
Bevier	36	72	4,60	2,94
Indiana	51	93	3,28	1,67
No V	51	93	3,28	1,67
Pittsburgh	39	78	1,81	1,10

a) Wszystkie węgle były rozdrobione do wielkości ziarna 14 mesz, za wyjątkiem węgla Bevier o wielkości ziarna 200 mesz.

Ponadto prostota sposobu wynika z tego, że nie wymaga on stosowania wysokich temperatur, ciśnień lub katalizatorów.

Dodatkowo, ekstrahowanie przy użyciu $FeCl_3$ powoduje oddziaływania z organiczną zawartością węgla, co umożliwia użycie w zasadzie całego węgla jako paliwa o małej zawartości siarki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielenia siarki pirytowej z węgla i stałych pochodnych węgla przez utlenianie i ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi, **znamienny tym**, że surowiec węglowy traktuje się w temperaturze 50—110°C wodnym roztworem soli żelazowej zawierającym 0,3—0,5 mola jonu żelazowego, po czym oddziela się przez filtrację poddany obróbce surowiec, z którego usuwa się siarkę w znany sposób, natomiast roztwór zawierający jon żelazowy regeneruje się i zwraca do procesu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sól żelazową stosuje się chlorek żelaza lub siarczan żelaza, octan żelaza, cytrynian żelaza, tlenek żelaza, lub siarczan amonowo-żelazowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że regeneracja roztworu oddzielanego od obrabianego surowca węglowego prowadzi się przez utlenianie jonu żelazowego do jonu żelazowego, przy czym utlenianie prowadzi się przy użyciu powietrza lub tlenu.

4. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że regenerację roztworu oddzielonego od surowca prowadzi się przez zatężenie tego roztworu przez wytrącenie jonu żelazowego, oddzielenie osadu jonu żelazowego od roztworu zawierającego jon żelazowy, utlenienie powietrzem osadu jonu żelazowego do jonu żelazowego rozpuszczenie w wodzie oraz oddzielenie tlenku żelazowego od wodnego roztworu zawierającego jon żelazowy.

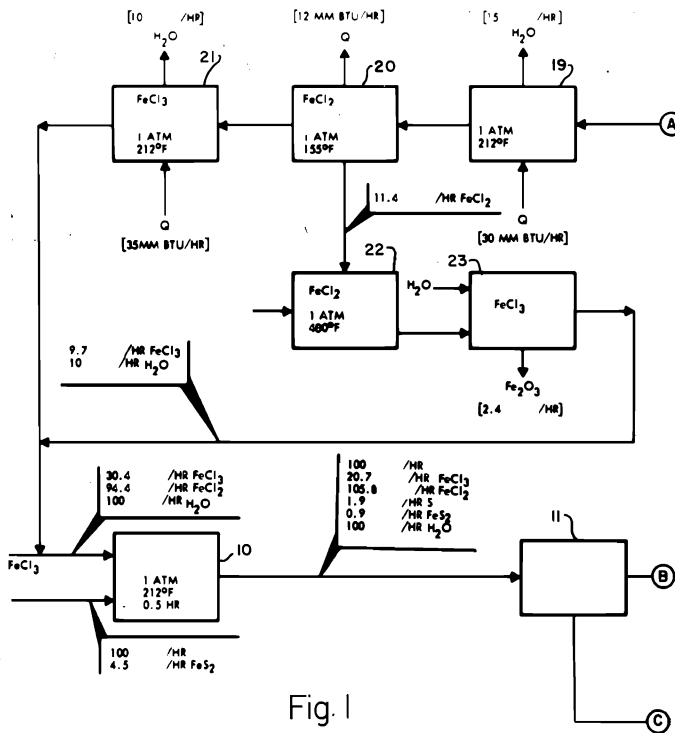


Fig. 1

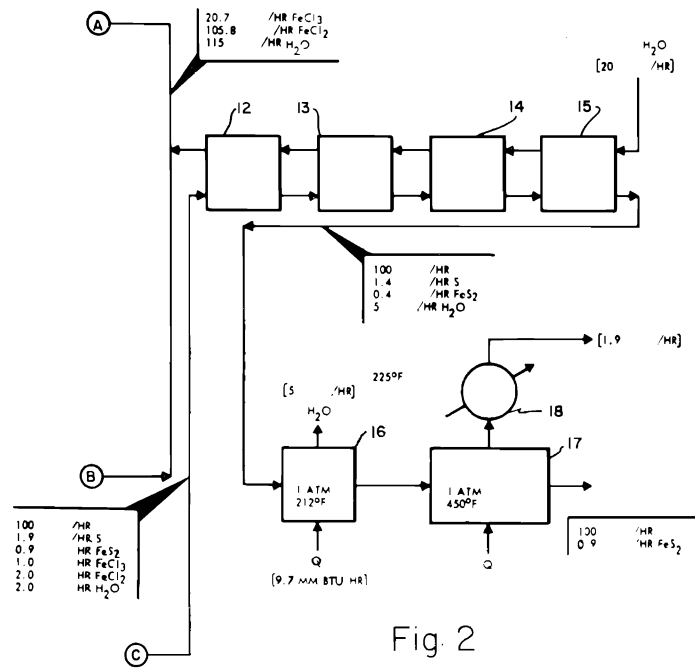


Fig. 2