



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

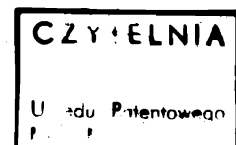
Zgłoszono: 12.10.79 (P. 218948)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.81

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1984

Int. Cl.⁸
F23G 7/04



Twórcy wynalazku: Dieter Gornig, Wiesława Orzechowska, Zofia Pokorska, Wojciech Lawiński, Tadeusz Gałdyś, Mirosław Trawiński, Waldemar Zamczewski, Marian Węgierek, Stanisław Gałdyś

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób unieszkodliwienia kwaśnych smółek z procesów obróbki frakcji węglowodorowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób unieszkodliwienia kwaśnych smółek z procesów obróbki kwasowej frakcji węglowodorowych, a zwłaszcza z procesu rafinacji frakcji benzolowych i z procesu polimeryzacji frakcji węglowodorowych przy użyciu kwasu siarkowego.

Kwaśne smółki z obróbki frakcji węglowodorowych kwasem siarkowym stanowią uciążliwe odpady produkcyjne, trudne do zagospodarowania i stwarzające poważne problemy w związku z wymogami odnośnie ochrony środowiska naturalnego. Smółki te stanowią skomplikowaną mieszaninę kwasu siarkowego, polimerów, siarczanów zasad pirydynowych, siarczanów arylowych, kwaśnych żywic, sulfozwiązków i zemulgowanych węglowodorów. Wszelkie sposoby unieszkodliwiania tych smółek zmierzają do odzysku kwasu siarkowego i do neutralizacji kwaśnych składników i zniszczenia składników organicznych najczęściej przez prażenie.

W zależności od pochodzenia smółek stosuje się różne metody ich utylizacji. Do najnowocześniejszych metod należy regeneracja kwasu polegająca na spalaniu odpadu, separacji tlenków siarki i powtórnej jego syntezy. Do dziś stosowana jest również inna metoda utylizacji polegająca na zregenerowaniu kwasu siarkowego i zastosowaniu go jako absorbenta amoniaku z gazu koksowniczego. Siarczan amonu tą drogą uzyskiwany znajduje zbyt jako tani nawóz sztuczny.

2

W wyniku neutralizacji kwasu i związania jonu siarczanowego uwalniają się zawarte w odpadzie związki organiczne, które zależnie od charakteru mogą być również wykorzystane. Sposób ten nie nadaje się jednak do utylizacji odpadowego kwaśnego strumienia pochodzącego z produkcji żywicy kumaronowo-indenowych metodą polimeryzacji żywicotwórczych frakcji węglowodórnych z zastosowaniem kwasu siarkowego. Powstają tu bowiem dwa strumienie odpadowe. Pierwszy z nich pochodzi z ekstrakcji z surowca pirydyn kwasem siarkowym. Jest to ciecz o silnym przykrym zapachu, barwy czarnej, zawierająca ponad 10% siarczanów zasad pirydynowych i około 50% H_2SO_4 . Zastosowanie tego odpadu wprost do produkcji siarczanu amonu jest niemożliwe ze względu na trudny do usunięcia zapach pirydyn. Z kolei odpadowy strumień z polimeryzacji obok kwasu siarkowego zawiera duże ilości kwaśnych żywicy i smółek, i jest ciemno czerwoną gęstą cieczą. Zregenerowanie kwasu wymagałoby usunięcia smółek, co z uwagi na ich chemiczne powinowactwo nie jest sprawą łatwą. Przeprowadzone próby dowiodły nieprzydatności metod ekstrakcyjnych, wykorzystywanych do oczyszczania kwasu porafinacyjnego.

Z opisu patentowego PRL nr 85863 znany jest sposób utylizacji odpadu oparty na reakcji odpadowych soli kwasów alkilosiarkowych z tlenkiem lub wodorotlenkiem wapniowym i wyprażeniu

powstałej mieszaniny w temperaturze 400—1000°C. Metoda ta jest również nieprzydatna. Okazało się bowiem, że odpady kwaśne uzyskiwane z procesu polimeryzacji żywicy i z rafinacji kwaśnej frakcji benzolowych, zawierające duże ilości siarczanów pirydyn, zobojętniane bezpośrednio tlenkiem, lub wodorotlenkiem wapnia w wyniku wzrostu temperatury mieszaniny wydzielają duże ilości toksycznych par lotnych zasad pirydynowych, zagrażających otoczeniu. Natomiast hermetyzowanie aparatury jest trudne i poważnie zwiększyłoby koszt instalacji do likwidacji odpadów. Ponadto, zobojętnione w ten sposób odpady, wykazują niską kaloryczność, co w poważnym stopniu utrudnia ich równomierne i całkowite spalanie.

Istota wynalazku polega na neutralizacji kwaśnych smółek wodorotlenkiem wapnia wobec wyżej wrzących frakcji olejowych, stanowiących rozpuszczalniki dla uwalniających się zasad pirydynowych i na spalaniu otrzymanej mieszaniny wobec nadmiaru powietrza w temperaturze 500—1000°C z dodatkiem innych palnych odpadów, takich jak odpadowe produkty smoliste, organiczne pozostałości podestylacyjne i odpady tworzyw sztucznych.

Okazało się bowiem, że ujemnych skutków odparowywania zasad do otoczenia można uniknąć przez dodanie do odpadów wysokowrzących substancji o szerokich granicach rozpuszczalności z zasadami pirydynowymi. Wydzielające się podczas zobojętniania odpadu wolne zasady pirydynowe tworzą z dodanymi wysokowrzącymi substancjami roztwory, w których cząstkowe prężności par zasad są znacznie niższe od prężności par wolnych pirydyn. Zmieszanie odpadów z wysokowrzącymi substancjami o charakterze olejów podwyższa kaloryczność zobojętnionej mieszaniny, poprawia równomierność wymieszania, a w konsekwencji ułatwia równomierne i całkowite spalanie zawartych w niej substancji organicznych.

Przykład I. Do 90 kg smółek kwaśnych z produkcji żywicy kumaronowo-indenowej, które zawierały ok. 60% wag. kwasu siarkowego, 12%

wag. zasad pirydynowych, ok. 7% wag. produktów organicznych, głównie żywicy i sulfozwiązków oraz wodę, wprowadzono 10 kg odpadowego oleju, zawierającego naftalen, antracen i inne węglowodory aromatyczne. Całość wymieszano uzyskując emulsję, którą wprowadzono do mieszalnika z wapnem pokarbidowym. W wyniku neutralizacji powstał granulata, który wprowadzono do pieca obrotowego i spalono w temperaturze ok. 500°C, równocześnie z 50 kg odpadów polietylenowych. Powstały po wypaleniu popiół zawierał głównie siarczan wapnia i tlenek wapnia i pozbawiony był zapachu związków organicznych. Zawartość SO_2 w spalinach nie przekraczała 2 mg/Nm³.

Przykład II. Do 90 kg odpadowych smółek z rafinacji benzolu koksowniczego, które zawierały ok. 50% wag. kwasu siarkowego, ok. 8% wag. zasad pirydynowych i ok. 15% kwaśnych żywicy tiofenowych i styrenowych, oraz wodę, dodano 10 kg odpadowego oleju, jak w przykładzie I i po neutralizacji z użyciem wapna pokarbidowego spalono w piecu obrotowym w płomieniu palnika gazowego. Uzyskano nietoksyczny i pozbawiony zapachu popiół, a zawartość SO_2 w spalinach nie przekraczała 2 mg/Nm³.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób unieszkodliwiania kwaśnych smółek, z procesów kwaśnej obróbki frakcji węglowodorowych, zawierających w swoim składzie znaczny udział nie związanego kwasu siarkowego i siarczanów zasad pirydynowych, na drodze neutralizacji wodorotlenkiem wapnia i końcowego spalania, znamienny tym, że neutralizację prowadzi się w obecności wyżej wrzących frakcji olejowych łatwo rozpuszczających zasady pirydynowe, a uzyskaną po neutralizacji mieszaninę spala się wobec nadmiaru powietrza w temperaturze 500—1000°C z dodatkiem innych odpadów palnych, takich jak odpadowe produkty smoliste i organiczne pozostałości podestylacyjne i odpady tworzyw sztucznych.