

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

78041

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12i,17/14

Zgłoszono: 20.06.1972 (P. 156 123)

Pierwszeństwo: _____

MKP C01b 17/14

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 19.05.1975

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Tyniec, Marian Krzyżanowski
Uprawniony z patentu tymczasowego: Kopalnia Siarki „Siarkopol”, Grzybów (Polska)

Sposób rafinacji siarki ziemiami odbarwiającymi

Przedmiotem wynalazku jest sposób rafinacji ziemiami odbarwiającymi substancji płynnych, a zwłaszcza siarki, zapewniający wysoką czystość, oraz jasną barwę produktu.

Znane są sposoby rafinacji płynnej siarki polegające na filtrowaniu jej w filtrach ramowo-ciśnieniowych typu Kell'y z dodatkiem ziem odbarwiających. Wprowadzone do siarki płynnej przed filtracją ziemie odbarwiające odkładają się wraz z zanieczyszczeniami znajdującymi się w siarce na ramach filtracyjnych tworząc tam właściwą warstwę filtracyjną. Siarka surowa zwłaszcza uzyskiwana metodą podziemnego wytopienia posiada zmienne ilości zanieczyszczeń mechanicznych powodujące po jej zestaleniu niekorzystną barwę od ciemno-żółtej do brązowej. Barwa ta spowodowana jest obecnością różnych zanieczyszczeń, a w szczególności substancji bitumicznych których obecność zmniejsza wartość handlową produktu. Usuwanie niepożądanych zanieczyszczeń, oraz otrzymywanie siarki o jasno-żółtej barwie uzyskuje się poprzez zmieszanie płynnej siarki z ziemiami odbarwiającymi i przeprowadzenie filtracji.

Dozowanie ziem odbarwiających dokonuje się w sposób jednorazowy to jest z tak zwanym wypełnieniem wstępnym, bądź też ziemie te wprowadza się przed filtracją w sposób ciągły, lub cyklicznie w ciągu całego okresu filtracji.

Znane są sposoby zwiększenia wydajności procesu filtracji różnych substancji w tym również i siarki płynnej poprzez zastosowanie specjalnych dodatków filtracyjnych w postaci ziem okrzemkowych, perlitów i ziem krzemionkowych itp. posiadających bardzo rozwiniętą powierzchnię ziarn. Znane są również ziemie odbarwiające zawierające pewne środki powierzchniowo-czynne ułatwiające proces filtracji.

Filtrowanie płynnej siarki z ziemiami odbarwiającymi sposobem dotychczas stosowanym posiada szereg niedogodności technicznych, do których należy: mała wydajność filtracji, spadek wydajności filtracji w trakcie prowadzonego cyklu filtracyjnego, duże zużycie ziem odbarwiających przypadające na jednostkę produktu oraz znaczna zawartość siarki w odpadzie pofiltracyjnym. Trudności te spowodowane są wysokim stopniem rozdrobnienia ziem odbarwiających i ewentualnie stosowanych dodatków filtracyjnych.

Struktura wytworzonego placka filtracyjnego na ramach filtracyjnych jest w przypadku stosowania ziem odbarwiających mało przepuszczalna dla siarki, przy czym pod wpływem ciśnienia filtrowanej siarki ulega silnemu zagęszczeniu, powodując spadek wydajności procesu tym większy im mniejsza jest granulacja stosowa-

nych ziem odbarwiających. Zmniejszenie wydajności procesu powoduje zwiększenie zużycia ziem odbarwiających, konieczność zainstalowania większej ilości jednostek filtracyjnych, zwiększenie obsługi itp.

Celem wynalazku jest zmniejszenie zużycia drogich ziem odbarwiających, zwiększenie wydajności operacji filtracyjnej, zmniejszenie strat produktu w odpadach, przy zachowaniu wysokich parametrów jakościowych produktu.

Cel ten osiąga się poprzez zmianę struktury wytworzonej w trakcie filtracji warstwy filtrującej o korzystnych własnościach filtracyjnych, umożliwiających możliwie maksymalne wykorzystanie aktywności stosowanych ziem odbarwiających. Poprawę własności filtracyjnych, oraz rozluźnienie struktury warstwy filtracyjnej powodujące zmniejszenie ściśliwości tej warstwy uzyskuje się wprowadzając do substancji filtrowanej odpowiednio przygotowany dodatek filtracyjny. Dodatek filtracyjny zapewniający podane wyżej cele wynalazku musi posiadać strukturę ziarnistą przy czym zawartość frakcji pylastej o rozmiarach ziarn poniżej 0,06 mm winna być możliwie najmniejsza. Największa dopuszczalna ilość tej frakcji wynosi 15% wagowych.

Podstawowa frakcja ziarnowa o rozmiarach ziarn 0,1–1 mm winna stanowić przynajmniej 50% wagowych całości ziarn.

Materiałem z którego składa się dodatek filtracyjny może być każda substancja naturalna lub otrzymana sztucznie, która w zetknięciu z substancją filtrowaną w warunkach prowadzonego procesu nie reaguje z nią chemicznie nie wydziela szkodliwych par lub pyłów, oraz nie wprowadza zanieczyszczeń pogarszających jakość produktu. Dodatek filtracyjny o przedstawionych własnościach fizycznych stosuje się w mieszance z ziemią odbarwiającą, w której stanowi on 10–60% wagowych, najkorzystniej 20–40%.

Wprowadzenie takiego dodatku filtracyjnego o budowie ziarnistej do substancji filtrowanej powoduje powstawanie w trakcie filtracji na ramach filtracyjnych warstwy filtrującej, która posiada mniejszą ściśliwość wykazując równocześnie dużą zdolność filtracyjną, która w okresie całego cyklu filtracyjnego ulega nieznacznemu zmniejszeniu. Uzyskana poprawa filtracji pozostaje w ścisłym związku z wielkością ziarn stosowanego dodatku, powodując powstawanie rozluźnionej struktury w warstwie filtracyjnej posiadającej system kanalików ułatwiający filtrację.

Ziemię odbarwiającą posiadając znaczne rozdrobnienie wypełniają przestrzenie między ziarnowe, co zabezpiecza całkowite wykorzystanie ich zdolności odbarwiających.

Dodatkami filtracyjnymi w przypadku rafinacji siarki mogą być wszelkie materiały ziarniste naturalne i sztuczne nie reagujące z siarką. Szczególnie dobrym dodatkiem w tym wypadku są odpady poflotacyjne uzyskiwane przy produkcji siarki metodą flotacyjno-filtracyjną. Odpady te znane również pod nazwą wapna poflotacyjnego posiadają wymaganą granulację, niewielką zawartość wilgoci, oraz pewne ilości siarki elementarnej w granicach 3–6%. Równie dobrymi dodatkami są naturalne piaski drobnoziarniste np. piaski czwartorzędowe występujące powszechnie w Polsce, bądź też trzeciorzędowe piaski baranowskie występujące w rejonie Tarnobrzega względnie piaski morskie lub wydymowe charakteryzujące się nieznaczną domieszką frakcji pylastej o rozmiarach ziarn poniżej 0,06 mm.

Dobrymi dodatkami według wynalazku mogą być rozdrobnione skały osadowe lub magmowe o określonej granulacji. Szczególnie dobre własności jako dodatek filtracyjny mogą wykazywać rozdrobnione sztuczne kruszywa typu keramzytu lub glinoporytu, lub odpady produkcyjne powstające przy ich sortowaniu.

Rafinacja siarki według wynalazku, pozwala na zmniejszenie zużycia ziem odbarwiających o ponad 50% w stosunku do zużycia tych ziem przy rafinacji sposobem stosowanym dotychczas. Wskaźnik zużycia ziem odbarwiających sposobem dotychczasowym wynosił 5,5–4,0 kg na tonę siarki rafinowanej. Sposób według wynalazku zmniejsza zużycie ziem odbarwiających do wielkości 2,5–1,5 kg na tonę siarki rafinowanej w zależności od opanowania tego procesu. Zaletą wynalazku jest również zmniejszenie ilości siarki w odpadach pofiltracyjnych średnio o około 3–5%, oraz zmniejszenie koniecznej ilości czynnych filtrów o około 50% z uwagi na zwiększoną wydajność filtracji o 50–100%. Dodatnią cechą stosowania odpadów poflotacyjnych powstałych w procesie produkcji siarki metodą flotacyjno-filtracyjną jest zawartość w nich węglanu wapnia, który działa neutralizująco na wolny kwas występujący w pewnych typach ziem odbarwiających.

Technologiczne korzyści sposobu według wynalazku ilustrują podane przykłady.

P r z y k ł a d I. Surową płynną siarkę o zabarwieniu brązowym wykazującą stopień refleksji równy 45% określony leukometrem Zeiss'a przy użyciu filtra czerwonego, wprowadzono do zbiornika w którym następuje przygotowanie wypełnienia wstępnego. Ilość siarki płynnej w zbiorniku wynosi około 50 ton. Do tej ilości siarki dodano 750 kg ziemi odbarwiającej typu Sondafin, oraz 750 kg odpadów poflotacyjnych. Po wsypaniu powyższej ilości ziemi odbarwiającej oraz dodatku filtracyjnego, zawartość zbiornika mieszano intensywnie do uzyskania możliwie jednorodnej mieszaniny w okresie około 35 minut. Po tym czasie uruchomiono pompy tłoczące uzyskaną nadawę do filtra ciśnieniowego o pojemności około 16 ton.

Po napełnieniu filtra rozpoczęto filtrację. Siarka wypływająca z filtra w okresie wytworzenia warstwy filtrującej to jest około 1 minuty wykazywała barwę ciemną. Okres wstępnej filtracji trwał łącznie 2 minuty. W tym czasie podawano na filtr mieszaninę siarki z ziemią odbarwiającą i dodatkiem filtracyjnym.

Po wstępnym okresie filtracji (2 minuty) barwa filtrowanej siarki ustabilizowała się. Po zakończeniu wstępnej filtracji włączono pompy podające surową siarkę płynną bezpośrednio na filtr wyłączając pompy tłoczące nadawę ze wstępnym wypełnieniem.

W okresie napełnienia filtra nadawą, oraz w okresie wstępnej filtracji podano łącznie na filtr 20 ton mieszanki siarki z ziemią, w której znajdowało się 300 kg ziemi odbarwiającej, oraz 300 kg odpadów poflotacyjnych.

Przefiltrowaną siarkę kierowano do zbiornika siarki czystej. Okres filtracji w którym uzyskiwano siarkę o jasno-żółtej barwie wynosił 3,5 godzin. Ilość przerafinowanej w tym czasie siarki wyniosła 160 ton. Jak z tego wynika średnia wydajność filtracji wynosiła 45,7 ton/godzinę. Zużycie ziemi odbarwiającej w odniesieniu do ilości rafinowanej siarki wyniosło 0,18%.

Wykonane oznaczenia refleksji uzyskiwanej siarki wykazały w okresie początkowym filtracji 87% po 1,5 godzinie 83% po 3,5 godzinach 75% refleksji określonej przy użyciu filtra czerwonego. Zawartość popiołu w siarce rafinowanej wyniosła 0,007% natomiast substancji bitumicznych 0,005%. Tak więc parametry jakościowe uzyskiwanej siarki przewyższają znacznie wymagania obowiązujących norm.

Przykład II. Siarkę rafinowano w sposób podany w przykładzie I. W okresie pogorszenia się barwy filtrowanej siarki rozpoczęto podawania na filtr przygotowanej nadawy z ziemią odbarwiającymi i dodatkiem filtracyjnym w postaci odpadów poflotacyjnych. Wprowadzono w ten sposób dodatkowo 100 kg ziem odbarwiających co spowodowało w efekcie poprawę barwy siarki oraz przedłużyło tym samym okres filtracji.

Wskaźniki tak prowadzonej filtracji wyniosły odpowiednio: czasokres filtracji 5,5 godzin, ilość przerafinowanej siarki 242 tony, zużycie ziemi odbarwiającej na 1 tonę siarki wyniosło 0,20%.

Przykład III. Surową siarkę rafinowano podobnie jak w przykładzie I z tym że ziemią odbarwiającą była mieszanina ziemi Sondafin i Terrafin w stosunku 1 : 1. Stosowany dodatek filtacyjny stanowił piasek czwartorzędowy w którym frakcja pyłasta to jest poniżej 0,06 mm wynosiła 8%.

W tak przygotowanej nadawie ilość piasku jako dodatku filtracyjnego stanowiła 12%. Tak przygotowany proces filtracji trwał 7,5 godzin przy czym zużycie ziemi odbarwiającej w odniesieniu do przerafinowanej siarki wyniosło 0,26%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rafinacji siarki ziemią odbarwiającymi z dodatkiem filtracyjnym prowadzony metodą wstępnego wypełnienia lub metodą z okresowym lub ciągłym dozowaniem tych ziem, **znamienny tym**, że jako dodatek filtracyjny stosuje się materiał ziarnisty posiadający nieznaczną domieszkę ziarn poniżej 0,06 mm, w postaci substancji naturalnej lub otrzymanej sztucznie, która nie reaguje z siarką i nie wprowadza do niej zanieczyszczeń.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek filtracyjny wprowadza się odpady poflotacyjne zwane wapnem flotacyjnym uzyskiwane w procesie otrzymywania siarki metodą flotacyjno-filtracyjną.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek filtracyjny wprowadza się piaski czwartorzędowe, bądź też inne piaski zawierające nieznaczne ilości frakcji pyłastej.

