



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196095

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 17/02

/22/ Přihlášeno 27 12 77  
/21/ /PV 8868-77/

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 05 82

(75)

Autor vynálezu

ZUFNÍČEK JIŘÍ ing., PRAHA, NETÍK MILAN, CHOMUTOV a ZACHAR JAN ing.,  
ÚSTÍ nad Labem

## (54) Způsob rafinace nečisté síry, získané z procesu odsíření plynů

1

Vynález se týká způsobu rafinace nečisté síry, získané z procesu odsíření plynů.

Síra získaná z procesu odsíření generátorového plynu je znečištěna olejovými a dehtovými podíly v množství závislém na způsobu a intenzitě prováděného čištění vstupujícího generátorového plynu do zařízení pro vlastní odsíření. Charakteristika znečištění je v tomto případě odpovídající charakteristice zplynovaného uhlí a vlastní technologii zplynování. Dosud známé způsoby jak čištění plynu, tak i vlastní rafinace získané síry jsou svými výsledky neuspokojivé. Z hlediska čištění plynu nebylo dosaženo takové kvality, aby síra odpadající z procesu byla použitelná.

Z tohoto důvodu se hledá řešení ve vlastní rafinaci síry vystupující z procesu odsíření. Dosud prováděné běžně známé způsoby úpravy síry znečištěné dehtem a olejem, odpadající především při odsíření generátorového plynu, jako je tavení a filtrace, se ukázaly jako neúčelné, protože síra při tavení pění a tvoří velké množství tuhého koksovitého zbytku s vysokým obsahem arsenu. Tento tuhý zbytek, jehož je přibližně jedna třetina celkového množství síry, nelze obvyklým způsobem deponovat na skládku, protože obsahuje značnou část arsenu v rozpustné formě.

Byly také navrženy způsoby úpravy síry pomocí různých rozpustidel, jimiž se síra převede do roztoku za horka a ochlazením se vyloučí v relativně čisté formě. Mezi nejvýhodnější rozpustidla patří např. topná nafta a xylen. Při orientačních zkouškách se však projevil značné nedostatky těchto

2

rozpustidel, které vyplývají především z jejich fyzikálních vlastností a které spočívají v tom, že vysoký bod varu těchto rozpustidel /nafta až 270 °C, xylen 141 °C/ způsobuje, že část rozpustidel zůstává i při teplotě vhodné k tavení síry v ní vázána a po ochlazení se ještě dlouhou dobu uvolňuje; platí to zejména o naftě, xylen pro svou značnou afinitu k síře v ní zůstává zčásti vázán a způsobuje lepkavost krystalů; při rozpouštění se sírná pasta /obsahující 50 až 60 % vody/ nesmáčí a přechází do roztoku teprve tehdy, až se veškerá voda vypaří; při tom soli arsenu a sodíku zůstávají v roztoku síry ve formě práškovité a je nutno je oddělovat filtrací, jejíž úspěch závisí na tom, v jak jemné suspenzi se v roztoku nacházejí; část síry spolu s dehtem se však nerozpustí a tvoří tzv. strusku, jak je to obvyklé u běžných způsobů; obě rozpouštědla jsou hořlavá, manipulace s nimi je tedy spojena vždy s nebezpečím výbuchu a požáru, zejména při teplotách tavení síry; platné předpisy pro stavbu zařízení na úpravu síry pomocí rozpustidel jsou náročné na prostor a zvyšují výrobní náklady zařízení.

Nejen tyto ekonomické problémy, ale zejména hořlavost a výbušnost uvedených rozpustidel činí použití této technologie velmi problematickým.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob rafinace nečisté síry podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se nečistá síra, získaná z procesu odsíření plynů, rozpustí při teplotách převyšujících bod tání síry, při teplotách 119 °C až 180 °C,

s výhodou při teplotách 135 až 155 °C a při tlaku 0,2 až 0,8 MPa, s výhodou 0,3 až 0,6 MPa, za použití perchloretylénu jako rozpustidla v množství 0,3 až 5 litrů, s výhodou 0,8 až 2 litry na každý kg sirné pasty s 50% vlhkostí.

Způsob rafinace nečisté síry podle vynálezu má zejména ty výhody, že perchloretylén je rozpustidlo absolutně nehořlavé, chemicky netečné, o vysoké měrné váze [cca 1,6 kilogramu/litr] s nízkou teplotou varu /121 °C/; tyto vlastnosti umožňují, že roztok síry má velkou měrnou hmotu a rychle se odlučuje od vody; dále je možné vydestilovat za atmosférických tlakových podmínek a optimální viskozity síry veškeré rozpustidlo; není nutno odpařovat veškerou vodu, ale postačí ji vyhřát při odpovídajícím tlaku na potřebnou teplotu i času potřebného k tavení; ve srovnání s výše uvedenými rozpustidly /nafta, xylen/ je toto rozpustidlo těžší a rozpouštěním síry /spec. váha cca 2/ jeho měrná váha ještě stoupá, takže se snadno odděluje od vody; to je výhodné zejména z toho důvodu, že u lehčích rozpustidel o měrné váze cca 0,8 /např. nafta, xylen/ se rozpouštěním síry měrná hustota blíží hodnotě vody a tudíž se špatně a dlouho od ní odlučuje; proto je možné při použití perchloretylénu jako rozpustidla provádět způsob rafinace nečisté síry podle vynálezu na malém zařízení, event. s kontinuální funkcí a v důsledku toho dosíci úspory provozního času, prostoru, investičních a provozních nákladů; je univerzální pro jakýkoliv druh síry; vzhledem k tomu, že rozpustidlo, popřípadě roztok síry v rozpustidlu, je těžší než voda, usazuje se ve spodní části nádoby, proto je možné použít část zařízení k provádění způsobu rafinace síry podle vynálezu i pro tavení síry, to znamená pro provoz bez rozpustidla, a to až po výstup z usazovací nádoby, který by nebyl zaústěn do expanzí a krystalizátoru, ale přímo do zásobníku tavené síry; tento způsob provozu není možný u jiných rozpustidel lehčích než voda; umožňuje pro rafinaci síry používat rozpustidlo v množství podstatně menším, než je zapotřebí k dosažení nasyceného roztoku. Toto podkritické množství rozpustidla, aplikované při teplotách nad bodem tání síry, slouží v podstatě pouze k tomu, aby se dehtovité látky rozpustily a snížilo se povrchové napětí ve styku s dehtem znečištěné síry a vody při bodu tání síry, kdy se tvoří blány polymerních látek, bránících odloučení síry a vody. Při fázi ochlazení pak slouží přítomné rozpustidlo k čerpatelnosti vzniklé břečky krystalů síry a rozpustidla.

Na připojeném výkresu je znázorněno stručné technologické schéma způsobu rafinace nečisté síry jako jedno z řešení způsobu podle vynálezu.

Sírná pasta se dopravuje do nádrže 1, v níž se zředí na čerpatelnou hustotu, čerpadlo 2 nasává suspenzi z nádrže 1 spolu s příslušným množstvím rozpouštědla dopravovaným čerpadlem 16. V ohřivači 3 se směs síry, vody a rozpouštědla ohřeje na teplotu 135 až 145 °C. Této teplotě odpovídající tlak par vody a rozpouštědla 0,3 až 1,5 MPa je vyvozen čerpadlem 2 a regulačními ventily 7 a 19. Filtr 4 zachycuje nerozpustné podíly a v děliči 5 je směs rozdělena, přičemž vodní fáze ochlazuje horem přes filtr 18, ventil 19 do expanzní kolony 20. Spodem děliče 5 odchází síra s rozpustidlem přes filtr 6 a ventil 7 do expanzní kolony 8, v níž se odpaří část rozpustidla a tyto páry

vystupují do chladiče 17 a regenerované rozpustidlo je čerpadlem 16 znovu dopravováno do čerpadla 2. Síra a zbytek rozpustidla, v němž jsou koncentrovány dehtovité látky, prochází chladičem 9, břečka krystalů je od rozpustidla oddělována v nádrži 10 /filtrací, odstředováním ap./, načež jsou čisté krystaly přetaveny v nádrži 11. Síra zbavená rozpustidly je přes filtr 12 vedena do zásobní nádrže 13 k expedici. Uvolněné rozpustidlo z nádrže 11 přichází do chladiče 17. Znečištěné rozpustidlo, obsahující prakticky veškerý dehet ze síry a malý podíl rozpouštěné síry, se v destilační koloně 14 rovněž regeneruje, přičemž páry rozpustidla vstupují do chladiče 17 a zbývající odpadající dehet je odváděn spodem vývodem 15.

Voda, oddělená ze síry v děliči 5, se v expanzní koloně 20 částečně odpaří, páry odcházejí do chladiče 17, z něhož odtéká kondenzát do nádrže 1 k úpravě síry. Zahuštěná voda, obsahující látky používané v procesu odsíření, je odváděna vývodem 22 zpět do technologického procesu. Pro případ, že bude zpracovávána síra /např. dočasně/ bez použití rozpustidla, tj. přímým tavením, bude po oddělení síry od vody v děliči 5 sírná tavenina odváděna přes filtr 6 přímo do zásobní nádrže 13 k expedici. Tato možnost je na výkresu vyznačena čárkovaným spojením.

Orientační zkoušky, které byly provedeny k ověření výsledku způsobu podle vynálezu, ukázaly, že se popsáním způsobem dá získat téměř veškerá síra v čisté, použitelné formě při potřebě rozpustidla cca 1,5 litru na 1 kilogram sírné pasty. Je také předností, že převážná většina arsenu přejde do vodní fáze, kterou je možno vrátit do procesu, struska je od roztoku síry oddělena, v roztoku síry se objevuje nepodstatné množství nerozpustného zbytku ve velkých vložkách, který je tudíž snadno filtrovatelný.

Přínos vynálezu spočívá v použitelnosti získané síry z odsíření generátorového plynu, tedy v jejím efektivním využití, a ve srovnání s již známými způsoby rafinace ve značných úsporách jak investičních nákladů, tak i vlastních provozních nákladů.

Způsob podle vynálezu je dále použitelný pro rafinaci síry odpadající z odsíření jakýchkoliv plynů při prakticky libovolně použitých metodách odsířování.

Příklad provedení způsobu

Do extrakčního zařízení bylo vneseno 500 kg sírné pasty s obsahem 44,75 % sušiny /tj. 223,75 kg sušiny/. Surová síra obsahovala 0,73 % As a 7,48 % organických látek /dehtu/. K pastě bylo přidáno 750 litrů perchloretylénu a směs se po ohřátí na teplotu 145 °C při tlaku 0,5 MPa rozdělila na dvě kapalné fáze. Spodní fáze obsahovala roztavenou rozpouštěnou síru v perchloretylénu, horní fáze byla voda.

Filtrací se získalo z vodní fáze 17,8 kilogramů nerozpustného zbytku s obsahem 5,9 % As, vody po expanzi na normální tlak zkonzenzovalo 17,6 litrů bez arsenu, zbývající voda byla analyzována a zjištěn obsah 1 560 mg/l. Této vody bylo 251 litrů.

Po filtraci roztavené a rozpouštěné síry v perchloretylénu byly získány 4 kg zbytku /s obsahem 5 % As/. Po expanzi na atmosférický tlak vydestilovalo 21,4 kg perchloretylénu a po ochlazení zbývajícího roztoku se získala směs sírných krystalů a rozpustidla. Po filtraci této směsi bylo zjištěno, že krystalky síry obsahují méně než 0,001 % As. Této čisté síry se získalo 198 kg, což je 88,7 % původní surové síry.

## P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob rafinace nečisté síry, získané z procesu odsíření plynů obsahujících sirovodík, jako je například generátorový plyn, rozpouštěním při teplotách 119 °C až 180 °C a při tlaku 0,2 až 0,8 MPa, vyznačený tím,

že jako rozpustidla se použije perchloretylénu v množství 0,3 až 5 litrů, s výhodou 0,8 až 2 litry na kg sirné pasty s 50%ní vlhkostí.

1 list výkresů

