



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

226649

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 17/033

(22) Prihlášené 04 11 82
(21) (PV 7865-82)

(40) Zverejnené 24 06 83

(45) Vydané 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

FANČOVIČ KAROL ing. CSc., HAUSKRECHT PETER ing., BRATISLAVA,
ČERVENKA ZDENĚK ing., MICHALOVCE, ŠTIBRANYI LADISLAV ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob čistenia odpadnej síry a zariadenie na vykonávanie tohto spôsobu

Vynález sa týka spôsobu a zariadenia pre čistenie odpadnej síry energeticky nenáročným, jednoduchým spôsobom, vyhovujúcim požiadavkám ekológie a dáva kryštalickú síru alebo jej taveninu vysokej čistoty.

Pri ťažbe a spracovaní síry odpadá jej určité množstvo vo forme nespracovaného odpadu, obsahujúceho popri anorganických a organických nečistotách 5 až 95 % hmotnosti síry. Anorganické nečistoty sú predstavované pieskom, hlinou, soľami, hrdzou, vodou; organické nečistoty tvoria hlavne živočíšne látky a iné látky ťažko definovateľnej štruktúry. V minulosti neboli s týmto odpadom problémy, spaľoval sa vo výrobniach kyseliny sírovej spolu s pyritom. V súčasnosti sú tieto zastaralé výrobné postupy vyradené z prevádzky a odpadná síra sa prevažne vyváža na skládky tuhých odpadov, kde znečisťujú životné prostredie prienikom svojich reakčných splodín. V prípade vzniku požiaru na skládke tuhých odpadov znečisťujú ovzdušie a môžu byť príčinou odumretia vegetácie, úhynu živočíchov a vážne ohroziť zdravie ľudí. Nie v poslednom rade dochádza k značnej národohospodárskej škode samotným nevyužitím odpadnej síry. Vytavovanie odpadnej síry rieši problém len čiastočne, lebo z neho rezultuje ďalší odpad.

Predmetom vynálezu, ktorý rieši tento problém, je spôsob čistenia odpadnej síry tým spôsobom, že rozpúšťadlo, ktorým je alkylaromatický, cyklánický alebo alkylcyklánický uhľovodík alebo ich zmesi s teplotou varu nad 110 °C, sa odparuje za miešania, temperuje parami odpadnú síru, kondenzuje a steká cez odpadnú síru, ktorú čiastočne rozpúšťa a po oddelení nerozpustných podielov steká do rozpúšťadla od ktorého sa oddelí a rozpúšťadlo sa opätovne použije po oddelení azeotropicky vyvedenej vody.

Zariadenie na čistenie odpadnej síry pozostáva zo zásobníka odpadnej síry, spojeného

s extraktom, na ktorý je napojený oddeľovač vody a chladič, tiež odparovač so zásobníkom rozpúšťadla, ďalej filter spojený so zásobníkom síry a vývevou cez vymrazovač.

Výhodou vynálezu je získanie síry o vysokej čistote z odpadných surovín.

Elementárna síra je prakticky nerozpustná v organických a anorganických rozpúšťadlách. Výnimkou je sírouhlík, ktorého použitie je obmedzené v dôsledku jeho nevhodných vlastností ako je tenzia pár, horľavosť, výbušnosť a toxicita. Pre čistenie odpadnej síry je možné využiť jej čiastočnú rozpustnosť v organických rozpúšťadlách v kombinácii s jej pomerne nízkou teplotou topenia. Nečistoty prítomné v odpadnej síre sú v podstatnej miere mechanickými nečistotami anorganického povahy; organické nečistoty sú povahy živíc a iných vysokomolekulárnych látok; dajú sa oddeliť mechanickými operáciami, ako sú filtrácie, usadzovanie, odstreďovanie a podobné. Vhodným rozpúšťadlom, ktorým môže byť alkylaromatický, cyklánický alebo alkylcyklánický uhľovodík, alebo ich zmesi, s teplotou varu nad 110 °C je možné docieľiť vo vhodnom zariadení, aby pary tohoto rozpúšťadla vyhriali odpadnú síru na teplotu varu rozpúšťadla svojím kondenzačným teplom. Neskondenzované pary rozpúšťadla po skondenzovaní pretekaním cez odpadnú síru ju temperujú na teplotu pod bodom varu rozpúšťadla, rozpúšťajú síru v takej miere, že vzniká nasýtený roztok síry v rozpúšťadle za danej teploty.

Ďalšia časť síry sa tavia teplom rozpúšťadla a teplom uvoľneným kondenzáciou jeho pár. Systém, v ktorom sa spracováva odpadná síra po určitom čase v prevažnej miere svojho objemu má teplotu prakticky totožnú s teplotou pár rozpúšťadla. V prítomnosti rozpúšťadla sa znižuje aj teplota tavenia síry, ktorá tvorí taveninu nasýtenú rozpúšťadlom. Táto tavenina alebo jej emulzia s rozpúšťadlom nasýteným sírou sú lepšie filtrovateľné ako tavenina síry samotnej v dôsledku ich nižšej viskozity. V dôsledku privádzania stále čerstvého rozpúšťadla dôjde k úplnému vyextrahovaniu a vytaveniu síry z balastných látok, ktoré zostávajú oddelené napríklad na filter. Síru je možné oddeliť od rozpúšťadla zhruba oddelením ťažšej z dvoch kvapalných heterogenných fáz; zvyšok rozpúšťadla je možné odpariť; aj za zníženého tlaku, alebo vyhnat vodnou parou s ktorou prechádza vo forme pseudoazeotropu. V prípade rozptýlenia kvapalných fáz do formy emulzie intenzívnym miešaním a ochladením dosiahnuť jej vykryštalizovanie vo forme drobných kryštálov, oddelenie ktorých na filteri alebo odstredivke nie je obtiažnym technickým problémom. Oddelenú síru je možné premyť malým množstvom rozpúšťadla a dosušiť prefúkaním vzduchu.

Izolované rozpúšťadlo v oboch prípadoch je možné opätovne použiť bez ďalšej úpravy za rôznej teploty; obsahuje len určité množstvo rozpustnej síry; dôkladná regenerácia premytím vodou a/alebo destiláciou je potrebná až po určitom počte cyklov. Ako rozpúšťadlo je možné použiť toluén, etylbenzén, xylény, etyltoluény, izopropylbenzén, n-propylbenzén, trimetylbenzény; metylcyklohexán, etylcyklohexán, izopropylcyklohexán; cyklooktán a iné uhľovodíky z ekonomických dôvodov len tie, ktoré majú teplotu varu okolo 150 °C. Vyššie teploty podporujú schopnosť síry reagovať s uhľovodíkmi za vzniku sírovodíka. Najvhodnejšími uhľovodíkmi použiteľnými pre opisovaný proces sú tie, ktoré sú dostupné a lacné, pričom nie sú kladené zvláštne požiadavky na ich čistotu.

Nie je bezpodmienečne nutné odpadnú síru pred spracovaním upravovať, napríklad mletím, ktoré je v dôsledku možnosti vzniku požiaru nutné prevádzať v inertnej atmosfére. Stupeň extrakcie sa riadi požiadavkami na obsah síry v odpade a je možné dosiahnuť v dôsledku priaznivého aparátúrneho usporiadania jej vysoký výťažok. Ako filtračný materiál v extraktore je možné použiť keramiku alebo rôzne plachietky; tiež vo filteri, ktorý môže byť nahradený ekvivalentnou odstredivkou. Voda obsiahnutá v odpadnej síre alebo v rozpúšťadle je azeotropicky vynesená a oddelená; v opačnom prípade spomaľuje proces čistenia odpadnej síry. Oddelená voda obsahuje rozpúšťadlo v množstvách rádovo stotín percenta hmotnostného, teda nepredstavuje obzvlášť komplikovaný problém z hľadiska asanácie. V zostave zariadenia uvádzaná výveva je chránená účinným vymrazovačom, vymrazené podiely rozpúšťadla je možné vracat do procesu. Tuhy odpad resultujúci z procesu neobsahuje škodlivé látky.

Takýmto spôsobom pripravená síra sa vyznačuje vysokou čistotou, neobsahuje vodu a je použiteľná nielen pre výrobu kyseliny sírovej, ale aj pre iné náročnejšie účely. Z výroby nerezultujú žiadne škodlivé exhaláty.

Aparáty použité v zostave zariadenia sú konštrukčne nenáročné, jednoducho sa obsluhujú bez veľkých nárokov na fyzickú prácu, nemajú veľké nároky na energie. Je možná polokontinualizácia alebo kontinualizácia procesu, prípadne zdvojenie kľúčových uzlov, čím sa dosiahne ďalšia časová úspora. Vhodným alternatívnym prepojením aparátov je možné napríklad na transport kvapalných médií použiť výevu. Ďalej uvedená zostava aparátov je len jednou z početných variácií; pričom základ je tvorený extraktorom, odparovačom, chladičom a filtrom. Na uvedenom zariadení je možné okrem iného tiež regenerovať rozpúšťadlo.

Príklad konštrukcie zariadenia podľa vynálezu je znázornený na obrázku 1, ktorý predstavuje schému jedného z možných aparatúrnych zapojení pre získavanie síry z odpadnej síry; na obrázku 2 je znázornené improvizované laboratórne zariadenie na ktorom bol overovaný predmetný postup.

Na obrázku 1 je znázornené zariadenie pre čistenie odpadnej síry podľa vynálezu, pozostávajúce zo zásobníka odpadnej síry 1 spojeného s extraktorom 2, spojeným cez oddeľovač vody 3 s chladičom 6. Extraktor 2 je ďalej spojený s odparovačom 3, na ktorý je pripojený zásobník rozpúšťadla 4 a filter 7 spojený so zásobníkom síry 8 a cez vymrazovač 9 spojený s výevou 10.

Na obrázku 2 je znázornený prierez laboratórneho zariadenia použitého na overenie vynálezu a pozostáva zo spodného zábrusu 10, priestoru pre výstup pár a zostup kvapaliny 20 v spodnej časti uzavretý fritom 30, zvonka ohraničený plášťom 40, zvnútra ohraničený stenou extraktora 50, v ktorej je prepádový otvor 60 a niekoľko otvorov pre prúdenie pár 70. V hornej časti je odvodňovací kohút 80, odlučovač vody 90 a horný zábrus 100.

Spôsob podľa tohoto vynálezu bol overený na improvizovanom laboratórnom zariadení; výsledky sú uvedené v nasledujúcich príkladoch. Čas potrebný na spracovanie suroviny je závislý na konštrukcii laboratórneho zariadenia. Je výhodné odpadnú síru zvlhčiť malým množstvom rozpúšťadla pred započatím ohrevu.

P r í k l a d

Na elektrickom variči s príkonom 220 W a elektromagnetickým miešaním je zaizolovaná Erlenmayerová banka o obsahu 750 ml, opatrená bočným tubusom na teplomer, ďalej s napojeným zariadením podľa obrázku 2 a chladičom.

Vzorka obsahujúca 95,2 % hmotnosti síry, 3,45 % hmotnosti popola, pričom zbytok tvorili živičnaté látky a voda, a zrnení do 1 mm sa extrahovala a tavia rozpúšťadlom o objeme 300 ml. Azeotropicky vynesená voda sa oddelila v oddeľovači vody. Po skončení a ochladení za miešania sa vylúčená síra odfiltrovala a vysušila.

Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Okrem zamýšľaného a opísaného účelu je možné použiť predmet vynálezu na dávkovanie síry do rôznych reakčných systémov. Vo všeobecnosti je možné vo funkcii rozpúšťadla použiť každú kvapalinu s teplotou varu vyššou ako 110 °C, ktorá nereaguje so sírou a oddelenie, ktorej od síry nie je spojené s mimoriadnymi technickými problémami.

T a b u l k a

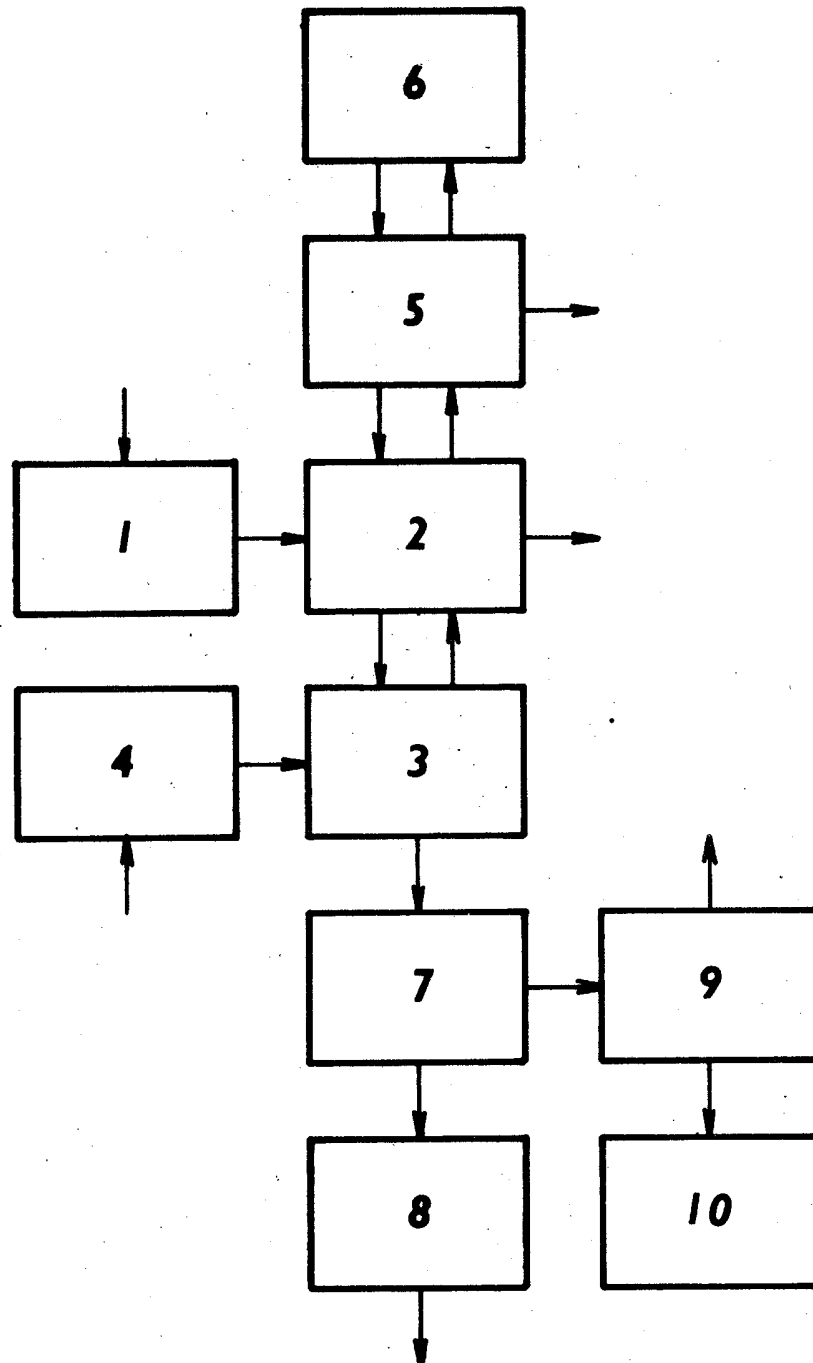
Číslo pokusu	Rozpúšťadlo	Teplota varu (°C)	Doba extrakcie (min)	Množstvo vyextrahovanej síry (% hmotnosti)	Prchavé látky (% hmotnosti)	Popol (% hmotnosti)	Obsah síry v zbytku (% hmotnosti)
1	toluén	110	200	99,5	0,01	0,05	0,1
2	xylén	139	150	99,8	0,01	0,03	0,05
3	etylbenzén	136	150	99,8	0,03	0,02	0,04
4	izopropylbenzén	152	120	99,7	0,03	0,03	0,05
5	izopropylcyklohexán	156	120	99,5	0,02	0,02	0,03

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

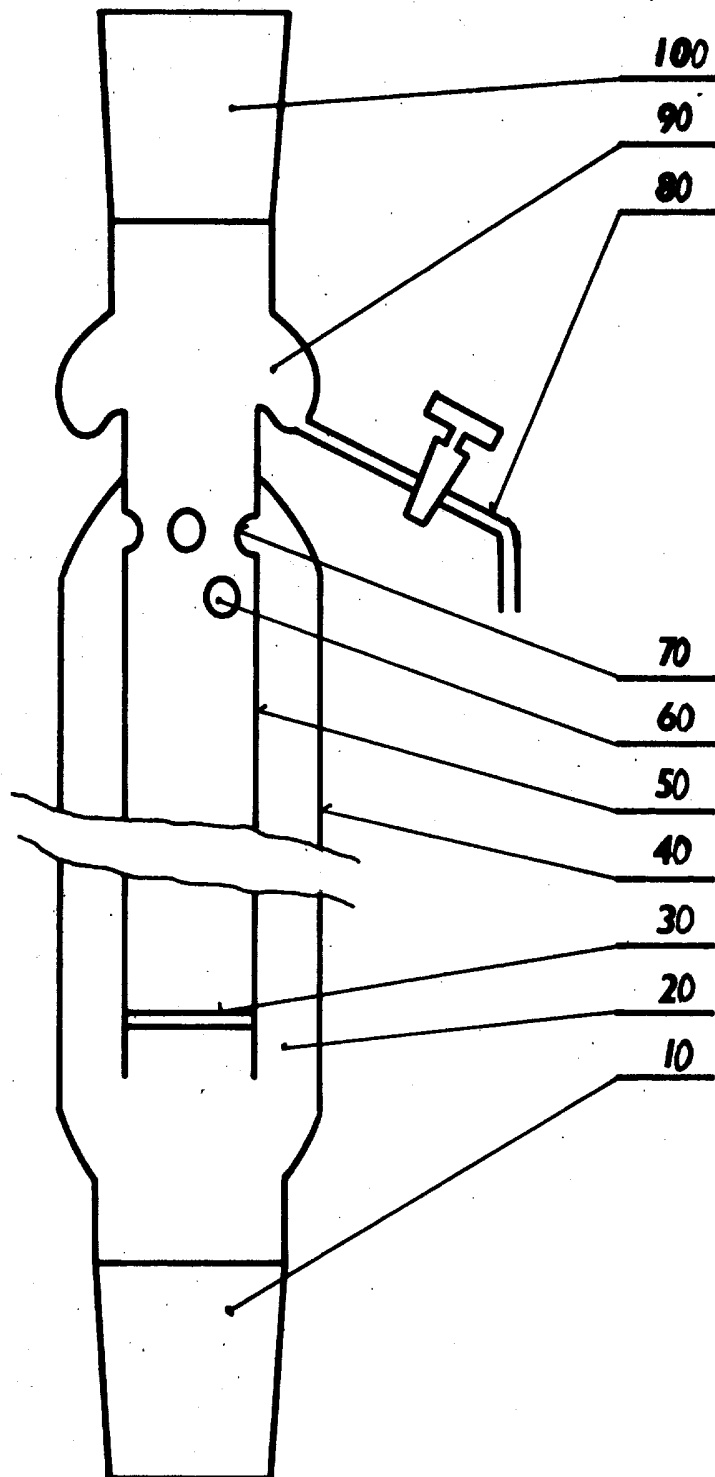
1. Spôsob čistenia odpadnej síry význačný tým, že rozpúšťadlo, ktorým je alkylaromatický, cyklánický alebo alkylcyklánický uhl'ovodík alebo ich zmesi s teplotou varu nad 110 stupňov C, sa odparuje za miešania, temperuje parami odpadnú síru, kondenzuje a steká cez odpadnú síru, ktorú čiastočne taví a čiastočne rozpúšťa a po oddelení nerozpustných podielov steká do rozpúšťadla, od ktorého sa oddelí a rozpúšťadlo sa opätovne použije po oddelení azeotropicky vynesenej vody.

2. Zariadenie na vykonávanie spôsobu podľa bodu 1 význačné tým, že pozostáva zo zásobníka odpadnej síry (1), spojeného s extraktom (2), na ktorý je napojený oddeľovač vody (5) a chladič (6), tiež odparovač (3) so zásobníkom rozpúšťadla (4), filter (7) spojený so zásobníkom síry (8) a vývevou (10) cez vymrazovač (9).

2 výkresy

**OBR.1**

226649



OBR. 2