



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223647
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 C 1/56
C 10 K 1/08

(22) Přihlášeno 31 12 81
(21) (PV 10037-81)

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

JÁRA VLADIMÍR ing., PRAHA, KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc.,
LITVÍNOV, NEČESANÝ FRANTIŠEK ing., MOST, SVOBODA KAREL ing.,
LITVÍNOV, SÝKORA MILAN ing. CSc., HAMR u Litvínova, KVAPIL
ZDENĚK dipl. tech., LITVÍNOV

(54) Způsob demineralizace sazí

1

2

Vynález se týká způsobu demineralizace sazí z parciální oxidace ropných a dehtových zbytků získaných peletizací ze sazových vod nepolárním rozpouštědlem extrakcí anorganickou kyselinou, při němž se saze oddělují ze suspenze s vodnou fází obsahující anorganickou kyselinu peletizací za přídavku nepolárního rozpouštědla, vzniklé peletky se po oddělení kyselé vodné fáze properou vodou nebo čpavkovou vodou, případně zbaví obsaženého rozpouštědla a/nebo vody. Postup probíhá v jednom nebo více stupních.

Vynález se týká způsobu demineralizace sazí.

Při parciální oxidaci ropných a dehtových zbytkových podílů se získává surový generátorový plyn, který obsahuje saze. Tyto saze se ze surového generátorového plynu vypírají vodou, při čemž odpadá tzv. sazová voda, obsahující obvykle 10 až 25 g/l sazí.

Saze se ze sazové vody oddělují peletizací, při které se obsažené saze převádějí přídavkem rozpouštědla na dobře oddělitelné peletky. Oddělené peletky se buď přidávají zpět do zplyňované suroviny, nebo se spalují ve zvláštních topeništích.

Z oddělených peletek lze obsažené saze získávat a používat je pro různé účely, jako např. při výrobě černých typů polyolefinů, polyvinylchloridu, kaučukových směsí, různých sorpčních materiálů, při výrobě suchých člnáků a podobně.

Při některých aplikacích vyizolovaných sazí je na závadu, že saze, získané jako vedlejší produkt parciální oxidace, obsahují zvýšený obsah popelovin, zejména sloučeniny vanadu, niklu, železa, křemíku, zinku, sodíku, vápníku, hliníku a titanu. Obsah popelovin v sazích z parciální oxidace mazutu bývá v rozmezí 0,5 až 1,2 % hmot. a v sazích z parciální oxidace vakuového ropného zbytku v rozmezí 0,5 až 3 % hmot.

Proto bylo zkoušeno snížit obsah popelovin. Při tom se postupovalo tak, že se vyizolované suché saze loužily anorganickou kyselinou, a tak se snižoval obsah popelovin. Ze vzniklé suspenze se saze oddělovaly odstředěním nebo se zahušťovaly filtrací.

Pro usnadnění filtrace či odstředění se zkoušelo přidávat do suspenze sazí flokulanty, které měly umožnit získávat zahuštěné saze se sníženým obsahem vody. Takto oddělené saze obsahují obvykle až 85 % vody, kterou je nutno odpařit, aby se získaly suché saze. Velkou nevýhodou při odvodňování zahuštěných sazí je, že se rozpuštěné oddíly ve vodě převádějí do sazí a zhoršují jejich kvalitu.

Nyní bylo zjištěno, že způsob demineralizace sazí z parciální oxidace ropných a dehtových zbytků anorganickou kyselinou lze provádět, aniž by bylo nutné začleňovat obtížně provozovatelné a investičně náročné stupně, jako je zahušťování sazí filtrací nebo odstředěním. Způsob demineralizace sazí z parciální oxidace ropných a dehtových zbytků, získaných peletizací ze sazových vod nepolárním rozpouštědlem, extrakcí anorganickou kyselinou spočívá podle vynálezu v tom, že extrakce se provádí v nejméně v jednom stupni a saze se oddělují ze suspenze s vodnou fází obsahující anorganickou kyselinu peletizací za přídavku nepolárního rozpouštědla, vzniklé peletky se po oddělení kyselé vodné fáze properou vodou nebo čpavkovou vodou, případně zbaví obsaženého rozpouštědla a/nebo vody.

Při postupu podle vynálezu se saze od-

dělí ze sazové vody o sobě známým postupem peletizace za použití nepolárního rozpouštědla. Pro peletizaci jsou vhodné jako rozpouštědla např. ropné benzinové frakce vroucí při 60 až 80 °C, anebo 80 až 110 °C, frakce petroleje, odfenolovaný dehtový benzin, trichloretylén, toluen a další rozpouštědla.

Takto získané peletky se zbaví obsaženého rozpouštědla a tím se získají saze, které obsahují kolísavý obsah vody, např. 10 až 30 %. Vodu z oddělených sazí není nutné pro následné praní s anorganickou kyselinou odstraňovat.

Takto získané saze se smísí se zředěnou anorganickou kyselinou, a to v takovém poměru, že výsledná suspenze je dobře čerpatelná a dá se dobře promíchávat. Tomuto požadavku vyhovuje suspenze sazí a použité anorganické kyseliny, obsahující obvykle 5 až 50 g sazí na litr suspenze.

Z této suspenze se saze se sníženým obsahem popelovin oddělí peletizací, prováděnou podobně jako při oddělování sazí ze vstupní sazové vody.

Získané peletky se properou vodou, anebo zředěnou čpavkovou vodou, a tak se zbaví ještě obsažené anorganické kyseliny. Z properaných peletek se opět oddělí obsažené rozpouštědlo a získají se saze s kolísavým obsahem vody, např. 10 až 30 %. K požadovanému snížení popelovin obvykle stačí jeden stupeň praní s anorganickou kyselinou; při tom se dosáhne snížení obsahu popelovin např. z 1,2 až 2 % hmot. na hodnotu např. 0,1 až 0,4 % hmot.

Jestliže se požaduje ještě nižší obsah popelovin ve vyráběných sazích, pak se praní anorganickou kyselinou opakuje. Bylo zjištěno, že je v tomto případě výhodné při vícestupňovém praní postupovat tak, že se např. v prvním stupni použije zředěná kyselina sírová a ve druhém stupni zředěná kyselina solná. Uspokojivé výsledky se ale získají i při použití stejné zředěné kyseliny ve všech stupních demineralizace, tj. dvou- nebo vícestupňového praní.

Obsah popelovin lze v sazích snižovat pomocí různých anorganických kyselin; tak lze pracovat s kyselinou sírovou, kyselinou solnou, kyselinou dusičnou, kyselinou fosforečnou, kyselinou chloristou a dalšími kyselinami. Ověřeno bylo i použití směsí kyselin, např. směsí kyselin sírové a kyseliny solné. Pro praktické použití je výhodné pracovat se zředěnými kyselinami nebo jejich směsemi; při tom je obvyklé, že se používané roztoky kyseliny recirkulují po doplnění čerstvými podíly používaných kyselin.

Způsob provádění demineralizace sazí je zřejmý z následujících příkladů.

Příklad 1

Tvarované sazové částice s obsahem vlh-

kosti 0,85 % hmot. a obsahem popela 0,95 proc. hmot., jehož hlavními složkami jsou vanad, nikl a železo, se smísí s 20% kyselinou sírovou v hmotnostním poměru 1 : 50 po dobu 10 minut při teplotě 20 °C. Vzniklá suspenze jemných sazových částic ve zředěné kyselině sírové se smísí s lehkou uhlovodíkovou frakcí, charakterizovanou teplotou varu v rozmezí 60 až 80 °C, v poměru 4,9 kg uhlovodíkové frakce na 1 kg suchých sazí za vzniku sazových granulí s obsahem 75 % uhlovodíků, 5 % hmot. vody a 20 % hmot. uhlíku. Vzniklé granule se oddělí od vodné fáze s obsahem kyseliny sírové a promyjí se vodou v poměru 25 l vody na 1 kg suchých sazí. Promyté granule se v následujících stupních zbaví uhlovodíků a vody a získají se suché tvarované sazové částice s obsahem popela 0,25 % hmot. přičemž obsah hlavních složek v popelu se sníží u vanadu z 28,3 % hmot. na 6,4 % hmot., u niklu ze 14,7 % hmot. na 4,8 % hmot. a u železa ze 7,35 % hmot. na 3,4 % hmot.

Při demineralizaci sazí nedochází ke změně jejich fyzikálních vlastností.

Příklad 2

Granulované sazové částice s obsahem vlhkosti 60 % hmot. které obsahují 0,93 % hmot. popela vztaženo na suché sazové čás-

Konc. kys. sírová [% hmot.]	Teplota [°C]	Obsah popela [% hmot.]	V [% hmot.]	Ni [% hmot.]	Fe [% hmot.]
10	20	0,68	22,4	14,5	12,4
10	50	0,52	16,7	12,4	10,5
40	20	0,24	7,4	8,2	6,7
40	50	0,21	5,8	7,1	4,9

tice, se smísí s 20% kyselinou chlorovodíkovou v hmotnostním poměru 1 : 60 po dobu 20 minut při teplotě 50 °C. Vzniklá suspenze sazových částic ve vodném roztoku kys. chlorovodíkové se ochladí na teplotu 35 °C a zpracuje postupem uvedeným v příl. 1.

Oddělená vodní fáze s obsahem kyseliny chlorovodíkové se po úpravě koncentrace kyseliny vrací zpět do I. stupně demineralizačního postupu. Získají se suché sazové částice s obsahem popela 0,16 % hmot. Obsah hlavních složek popela se při demineralizaci snížil u vanadu z 29,1 % hmot. na 2,4 % hmot. u niklu 20,5 % hmot. na 5,2 % hmot. a u železa 13,3 % hmot. na 6,8 % hmot.

Příklad 3

Suché tvarované částice s obsahem popela 1,03 % hmot., který obsahuje 30,1 % hmot. vanadu, 22,1 % hmot. niklu a 18,5 % hmot. železa a ve stopových množstvích Si, Cr, Cu, Ca, Mg a Al, se smísí s vodným roztokem kyseliny sírové o koncentraci kyseliny sírové 10 a 40 % hmot. při teplotě 20 a 50 °C a době styku 15 minut se zpracují postupem uvedeným v příkladě 1. Získají se demineralizované saze následující kvality.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob demineralizace sazí z parciální oxidace ropných a dehtových zbytků získaných peletizací ze sazových vod nepolárním rozpouštědlem, extrakcí anorganickou kyselinou, vyznačený tím, že se extrakce provádí v nejméně jednom stupni a saze se oddělují ze suspenze s vodnou fází obsahující

anorganickou kyselinu peletizací za přídavku nepolárního rozpouštědla, vzniklé peletky se po oddělení kyselé vodné fáze propeprou vodou nebo čpavkovou vodou, případně zbaví obsaženého rozpouštědla a/nebo vody.