



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212769
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
F 23 G 7/00

(22) Přihlášeno 22 06 76
(21) [PV 4099-76]

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(72) Autor vynálezu POTUŽAK KARL, PURKERSDORF, DIEHL KARL dipl. ing., TOTH KARL, VÍDEŇ (Rakousko)

(73) Majitel patentu POTUŽAK KARL, PURKERSDORF, DIEHL KARL dipl. ing., VÍDEŇ (Rakousko)

(54) Způsob zpracování kyselého dehtu, odpadajícího při rafinaci minerálních olejů

1

2

Vynález se týká způsobu zpracování kyselého dehtu, odpadajícího při rafinaci minerálních olejů kyselinami, neutralizací a tepelným zpracováním. Při tomto způsobu se ke zvýšení účinnosti produkt z neutralizace nejprve podrobí nízkoteplotnímu zpracování při teplotě v rozmezí 350 až 500 °C, s výhodou 380 až 400 °C, načež se vzniklé plynné produkty nízkoteplotního zpracování odvádějí pro spalování. Výhodně se neutralizace kyselého dehtu provádí v přítomnosti nadbytku neutralizačního činidla, vztaženo na stechiometrické množství tohoto činidla potřebné k úplnému zneutralizování. Výhodou způsobu podle vynálezu je, že je hospodárný, technicky jednoduchý a zejména nepřispívá podstatněji měrou ke znečištění okolního prostředí.

Vynález se týká způsobu zpracování kyselého dehtu, odpadajícího při rafinaci minerálních olejů kyselinami, neutralizací a tepelným zpracováním.

Až dosud bylo odstraňování tohoto odpadajícího kyselého dehtu spojeno s tak velkými obtížemi, že bylo nutné v mnoha případech rafinaci kyselinou sírovou a oleem z tohoto důvodu dokonce opustit, ačkoliv tento druh rafinace je u různých produktů technicky účelnější nebo hospodárnější než jiné způsoby rafinace.

Kyselý dehet se v některých rafineriích v rozporu se snahami o ochranu okolního prostředí ještě skladuje volně a na místě se zasypává vápnem. Konečně je známo spalovat kyselý dehet nebo ho neutralizovat vápnem. Skladování na skládkách ve volném prostoru je spojeno s nebezpečím, že olejové podíly, přítomné v kyselém dehtu, prosáknou do spodní vody, čímž ji znečistí. Postupně se tyto metody již nedovolují. Neutralizace vápnem a skladování kalu, sestávajícího ze sádry, dehtu a oleje, se vyznačuje stejnými nedostatky a jsou, pokud vůbec, možné jen na zvláštních nákladných skládkách.

Pouhé spalování kyselého dehtu převádí tento problém pouze jinam. Místo, aby byla ohrožena spodní voda, vypouští se při uvedeném způsobu kysličník siřičitý a kysličník sírový ve velkých množstvích do atmosféry a ohrožuje ve formě jemně rozptýlené kyseliny sírové, popřípadě kyseliny siřičité lidi, zvířata a okolní vegetaci. Aby se emise snížily na přijatelnější míru, povolují se sice v jednotlivých případech podobná zařízení, avšak nutná výška komínů přispívá ke značnému zvýšení nákladů. Takováto povolení budou napříště udělována ve stále menší míře. Požadávky na ochranu okolního prostředí proto vyžadují, aby se z kouřových plynů odstraňoval kysličník siřičitý a kysličník sírový. Kyseliny, odstraněné přitom vypráním z kouřových plynů, se musí dodatečně neutralizovat a buď se vzniklý sádrový kal ukládá do jílovité půdy, nebo se vzniklými rozpustnými minerálními solemi zatěžuje hlavní vodní tok o dostatečně velkém průtoku. Výhodou spalování je, že zbytky po spálení jsou zbaveny olejových podílů ohrožujících čistotu vody, jeho nevýhodou pak je, že odvoz kalu je velmi nákladný a pořizovací náklady na čisticí zařízení pro kouřové plyny jsou značně vysoké, čímž se zatěžuje cena výrobků.

Účelem vynálezu je, nalézt způsob uvedeného druhu, který umožní zpracování, popřípadě odstraňování uvedeného kyselého dehtu hospodárně a technicky jednoduše a který především podstatnějším měrou nepřispívá ke znečištění okolního prostředí.

Úkolem vynálezu při tom je, vyhnout se uvedeným nedostatkům známých způsobů.

Předmětem vynálezu je proto způsob zpracování kyselého dehtu, odpadajícího při rafinaci minerálních olejů kyselinami, neutralizací a tepelným zpracováním, kterýžto způsob

se vyznačuje tím, že ke zvýšení účinnosti způsobu se produkt z neutralizace nejprve podrobí nízkotepelemu zpracování při teplotě v rozmezí 350 až 500 °C, s výhodou 380 až 400 °C, načež se vzniklé plynné produkty nízkotepelemu zpracování odvádějí pro spalování.

Podstatou způsobu podle vynálezu je, že se k dehtu přidají kysličníky, hydroxidy nebo uhličitany alkalických zemin, například vápno, v suchém stavu nebo v podobě popřípadě koncentrované vodné suspenze, načež se vznikající polotuhý až tuhý reakční produkt spaluje k oxidaci v něm obsažených organických podílů a popřípadě za přivádění energie zvenku, při regulované teplotě a za přístupu vzduchu, přičemž se ve spalovací komoře mohou současně spalovat i jiné odpadní produkty různého původu.

Při výhodném provedení způsobu podle vynálezu se polotuhý až tuhý reakční produkt po případném rozmělnění podrobí tepelnému zpracování v několika, s výhodou ve dvou stupních, a to v prvním stupni při teplotě v rozmezí 350 až 500 °C, s výhodou 380 až 400 °C, a ve druhém stupni se pak vzniklé plynné produkty nízkotepelemu zpracování spalují, popřípadě po přimísení rozjížděcího (startovacího) paliva a s výhodou za získávání energie, a pevný zbytek po nízkotepelemu zpracování se pak odstraní ze zařízení pro nízkotepelemu zpracování.

Tyto pevné zbytky ze stupně nízkotepelemu zpracování, které sestávají v podstatě ze sádry, nízkotepelemu koksu a ve všech případech z nadbytku neutralizačního prostředku, se vyváží na skládku nebo se popřípadě odváží k jinému zpracování, například se z nich za přimísení dalších vhodných účinných látek vyrábějí cenná umělá hnojiva.

Výhodně se neutralizace kyselého dehtu provádí při způsobu podle vynálezu v přítomnosti nadbytku neutralizačního činidla, vztaženo na stechiometrické množství tohoto činidla, potřebné k úplnému zneutralizování.

K provádění způsobu podle vynálezu se výhodně použije zařízení, které zahrnuje zásobníky jednak na kyselý dehet určený pro zneutralizování, jednak na neutralizační činidlo popřípadě na plniva nebo nastavovací látky přidávané do neutralizačního prostředku, jako je například použitá dělicí hlinka, dále mísicí zařízení pro mísení uvedených složek za současné neutralizace dehtu, rozmělnovací zařízení na tuhý nebo polotuhý neutralizační produkt, komoru pro nízkotepelemu zpracování se zařízením k přivádění vzduchu, s výpustí pro plynné produkty nízkotepelemu zpracování a s další výpustí pro pevné zbytky po nízkotepelemu zpracování, spalnou komoru nebo kondenzační zařízení, zařazené za komorou pro nízkotepelemu zpracování, do kteréžto spalné komory nebo kondenzačního zařízení ústí výpustí plynů podílů a která je popřípadě opatřena

zařízením pro přivádění pomocného popřípadě rozjíždějícího paliva, a konečně nádobu k jímání tuhých zbytků po nízkotepelném zpracování, vypouštěných uvedenou výpusť pro tuhé zbytky.

Je třeba zdůraznit, že u způsobu podle vynálezu jde o kombinaci definovaných výrobních stupňů, které ve svém dále popsaném společném působení zaručují dosažení požadovaného účinku.

K dopravě smíšeného materiálu z jímací nádoby do místa výstupu se s výhodou používá šnekovaného mísiče, který se vyznačuje tím, že má upravené čisticí zařízení, zabírající do stoupání šneku, jako je například druhý šnek, ozubený řetěz apod.

Způsob podle vynálezu jakož i zařízení, které slouží k jeho provádění, jsou v dalším blíže objasněny s přihlédnutím k příloženým výkresům. Na obr. 1 je znázorněno proudové schéma a na obr. 2 až 6 podrobnosti mísicího zařízení, a to na obr. 2 průřez zařízením opatřeným šnekem, na obr. 3 pohled shora na zařízení podle obr. 2 při částečně odstraněném krytu; obr. 4 znázorňuje podobné zařízení jako na obr. 2 s žebrovanými válci, obr. 5 znázorňuje řez podle čáry IV—IV na obr. 4 a konečně na obr. 6 je znázorněno podélný řez zařízením, které je opatřeno dopravním pásem.

Na obr. 1 je znázorněno sílo 21 na neutralizační prostředek pro kyselý dehet, tedy například na vápno. V zásobníku 22 je uskladněn kyselý dehet, určený pro zpracování a případný zásobník 31 je určen pro použitou dělicí hlinku, která se může přidávat k neutralizačnímu prostředku.

Promísení kyselého dehtu s neutralizačním prostředkem, popřípadě i s jinými podíly, a neutralizace se podle vynálezu provádějí v mísicím zařízení 23, jehož konstrukce je v dalším podrobně popsána. Plynné podíly, vznikající při této neutralizaci, se přivádějí — jak je znázorněno na výkrese — do vodného jímacího roztoku 30, kde se zneutralizují, načež se zneutralizované plyny odvádějí potrubím 33. Jak již bylo uvedeno, odvádějí se pak tuhé až polotuhé produkty neutralizace, je-li toho třeba, do rozmělnovacího zařízení 24, odkud jdou do prvního stupně tepelného zpracování, který — jak již bylo uvedeno nízkotepelným postupem. Toto nízkotepelné zpracování probíhá v peci 25 pro nízkotepelné zpracování nebo v podobném zařízení (obr. 1). Při nízkotepelném zpracování, probíhající při teplotách od 330 do 500 °C, vznikají plynné produkty a tuhý zbytek, který za uvedených podmínek neobsahuje sirníky. Plynné produkty se přivádějí do spalovací komory 26, v níž — jak již bylo uvedeno — se může spalovat i pomocné palivo přiváděné potrubím 29 a při najíždění provozu popřípadě i „rozjížděcí“ palivo. Vznikající energii je možno ve všech případech využít. Spálené odpadní plyny odcházejí do komína 27. Tuhý zbytek po nízkotepelném zpracování se

odvádí vynášecím zařízením do nádoby 28 a uvedený, pro výrobu umělých hnojiv nutný přírůstek dalších látek ke zbytku po nízkotepelném zpracování, sestávajícímu v případě použití páleného vápna nebo vápence jakožto neutralizačního prostředku v podstatě z nízkotepelného koksu a sádry, se může provést v této nádobě. Vzduch se může přivádět potrubím 32.

Již výše bylo poukázáno na to, že mísicí zařízení 23 (obr. 1) je upraveno tak, aby bylo vhodné pro provádění způsobu podle vynálezu. Toto mísicí zařízení, znázorněné na obr. 2 až 6, zahrnuje v podstatě jímací nádobu s dávkovacím zařízením na vstupní straně pro přivádění kyselého dehtu a neutralizačního prostředku, například vápna apod., a mísič, upravený na výstupní straně jímací nádoby, pro dopravu smíšeného materiálu z jímací nádoby do místa výstupu. S výhodou je v mísicím zařízení dále upraveno zařízení k nucenému vedení kyseliny sírové, přeměňující se v malém množství společně s reakční vodou v páry, smíšeným materiálem nebo nad ním, přičemž dávkovací zařízení dodává nadbytek před tím přimíseného neutralizačního prostředku, takže se dosáhne další neutralizace.

Dále může být na mísicí zařízení 23, jak je znázorněno, třeba přes odsavač připojena vodní lázeň 30, v níž se stržené páry kyseliny zředí a následně zneutralizují.

Všem obměnám provedení zařízení je společná jímací nádoba 1, dopravní a mísicí (neutralizační) zařízení 2 jakož i dávkovací zařízení 3. Jímací nádoba 1 je ve znázorněných případech provedena jako nálevka. Místo nálevky může být upravena i zásobník nebo pod. Dávkovací zařízení 3 je upraveno na vstupní straně jímací nádoby 1 a jeho úkolem je, přivádět kyselý dehet a látky obsahující alkalické zeminy ve zvolených malých množstvích. Dopravní a mísicí zařízení 2 je spojeno se dnem jímací nádoby (nálevky) 1 a zahrnuje dopravní krytý žlab 4, který probíhá vodorovně a má na jednom svém konci upraven otvor 5, jímž ústí do jímací nádoby 1 a na druhém svém konci výstupní otvor 6. V příkladu provedení zařízení podle obr. 2 a 3 jsou v dopravním krytém žlabu 4 upraveny dva rovnoběžně probíhající šneky 7, 8 jejichž závit do sebe zasahují, takže se kromě dopravního účinku dosáhne i vzájemného čištění. V obou šnecích 7, 8 se dopravovaný materiál mísí a rozmělnuje, aniž by se závit šneků zanášely. Hřídele 9, 10 šneků jsou uloženy v čelních stěnách 11, 12 dopravního krytého žlabu 4, a na tom konci, kde je žlab spojen s jímací nádobou 1, je na ně nasazeno převodové soukolí 13, které je spojeno se zdrojem pohonu, například motorem.

V příkladu provedení zařízení podle obr. 4 a 5 jsou místo šneků 7, 8 upraveny žebrované válce 14, 15, které jsou uspořádány ve vzdálenostech od sebe a pozorováno ve svis-

lém směru — navzájem přesazeně a poháněny v opačném smyslu, takže kromě zamýšleného zpracování materiálu dochází i k jeho dopravě ve směru šipky A.

U zařízení podle obr. 6 je k dopravě materiálu upraven nekonečný dopravní pás 16, probíhající po celé délce dopravního žlabu 4, nad kterýmžto pásem je za otvorem 5 dopravního žlabu 4, kterým tento žlab ústí do jímací nádoby 1, upraveno mísicí zařízení 17.

Místo druhého šneku může být upraveno příslušné jiné zařízení, například ozubený řetěz, který zabírá do závitů prvního šneku.

Výhodou tohoto zařízení k provádění způsobu podle vynálezu je malá spotřeba výkonu pro mísení. Kromě toho však může být toto zařízení sestrojeno tak, že kyselina, která se v malém množství odpařuje spolu s vodní parou, je vedena míseným materiálem nebo nad ním. Je-li přídavek alkalických látek (například vápna) vyšší než stechiometricky potřebné množství, dochází i u těchto par k úplnému nebo téměř úplnému zneutralizování.

Již na začátku bylo uvedeno, že pokrokovost a technický účinek způsobu podle vynálezu spočívá v technicky jednoduchém a

ekonomicky málo nákladném provedení, především však v jeho významu pro ochranu okolního prostředí. Toto je doloženo zejména níže popsanými pokusy, popřípadě jejich výsledky:

Způsob podle vynálezu se směs kyselinové pryskyřice a kyseliny sírové, tak jak odpadá při rafinaci minerálních olejů kyselinou sírovou, zneutralizuje v mísicím zařízení, načež se produkt neutralizace rozmělní a tepelně zpracuje v nízkoteplné peci při teplotách v rozmezí 380 až 400 °C.

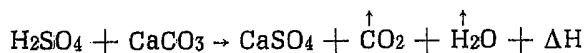
Jednotlivé parametry provedení pokusu jsou tyto:

Jako výchozí látky se použije kyselého dehtu (gudronu) tohoto složení:

500 hmotnostních dílů kyseliny sírové
150 hmotnostních dílů vody
350 hmotnostních dílů volného oleje a
organických látek, vázaných na síru

1000 hmotnostních dílů gudronu

1. Těchto 1000 hmotnostních dílů gudronu se zneutralizuje 700 hmotnostními díly uhlíkatu vápenatého podle toho reakčního schématu:



(500 hmot. d.)
(500 hmot. d. +
+ 200 hmot. d.
nadbytku nad
stechiom. mn.)
(+ 350 hmot. d. organických látek atd.
+ 150 hmot. d. vody

(680 hm. d.) (tepelné zbarvení)
(200 hm. d. CaCO₃)
(350 hm. d. organických látek)
(40 hm. d. vody)

1700 hmot. d. gudronu → 1270 hmot. dílů neutralizátu +
430 hmot. dílů látek uniklých v podobě par

Uvedených 1270 hmotnostních dílů neutralizátu není možno skladovat na běžných skládkách vzhledem k obsaženým organickým škodlivým látkám, jako jsou olej, sulfonáty atd.

2. Při nízkoteplotním zpracování se po neutralizaci ze získaných

680 hmotnostních dílů CaSO₄
+ 200 hmotnostních dílů CaCO₃ (nadbytek nad stechiometrické mn.)
jakož i + 70 hmotnostních dílů nízkoteplného koksu (tj. asi 20 % z přítomných 350 hmot. dílů organických látek)
získá 950 hmotnostních dílů zbytků z nízkoteplotního zpracování, které je možno uskladnit na běžných skládkách.

Plynné produkty nízkoteplotního zpracování se ve druhém stupni uvedeným způsobem spálí a tuhý zbytek po nízkoteplotním zpracování se podrobí řadě zkoušek, jejich provedení a výsledky jsou níže uvedeny:

1. Vyluhování kyselého dehtu, zpracovaného způsobu podle vynálezu (tuhý produkt nízkoteplotního zpracování).

Vyluhování se provádí dlouhodobou zkouškou, přičemž se k loužení použije destilovaná voda. Pokusy se provádějí s různými množstvími materiálu určeného k vyluhování. Přitom je možno obecně pozorovat lineární průběh loužení.

Eluování materiálu se provádí při teplotě vody 20 ± 2 °C po dobu 3 dnů, přičemž se směsí občas zamíchá, aby se dosáhlo dokonalého promísení materiálu.

2. Provedení analýzy

Po skončení pokusů se eluát přefiltruje přes filtr (modrá páska). Ve filtrátu se stanoví níže uvedené látky (podle „Německého jednotného postupu pro zkoušení vody, odpadních vod a kalu“. Stanovení hodnoty CHSK (Chemická spotřeba kyslíku) se provede postupem podle W. Leitheho (Die Analyse der organischen Verunreinigungen in Trink-, Brauch- und Abwässern, Analýza organických nečistot v pitné, užitkové a odpadní vodě, str. 51).

3. Výsledky pokusů:

množství výluhu	50 g/l	25 g/l	12,5 g/l
pH	8,15	8,05	7,85
vodivost (20 °C) ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2050	1400	1015
oxidovatelnost mg/l KMnO_4	90,0	51,5	34,0
CHSK mg/l	91,0	30,2	19,6
sírany mg/l SO_4	1250	650	600
chloridy mg/l Cl	6,4	5,7	5,0
sírníky mg/l S vzhled		nedokazatelné všechny vzorky jsou čiré, bezbarvé a bez zápachu	

4. Posouzení výsledků:

hodnota pH

Hodnota pH leží ve slabě alkalické oblasti. Toto vyplývá z nepatrné rozpustnosti látek, použitých k neutralizaci kyseliny sírové (například uhličitanu vápenatého).

Vodivost

Elektrická vodivost je podmíněna vápenými solemi přecházejícími do roztoku, především síranem vápenatým (rozpustnost je 0,20 g/100 g vody, předpokládá-li se nízkoteplotním zpracování vznik anhydritu: se zvyšující se teplotou rozpustnost poněkud klesá):

Oxidovatelnost a CHSK

Oxidovatelnost a CHSK jsou stejně velké a vyznačují se poměrně malými hodnotami, které leží zčásti pod hodnotami výluhu odpadků z domácnosti (oxidovatelnost).

Sířany

Obsah síranů je typický pro výluhy sádry, popřípadě anhydritu. Sírníky není možno dokázat, z čehož plyne, že při použitých teplotách nízkoteplotního zpracování ještě nedochází k redukci síranů na sírníky.

Produkty získané jako konečný výsledek způsobu podle vynálezu, obsahují tedy škodlivé látky v množství, které je řádově značně nižší než množství těchto látek v odpadcích z domácnosti. Obsah síranů v získaném produktu je řádově stejně velký jako obsah, s nímž je možno se setkat u mnoha přírodních složek půdy, například v téglu, jílech a pod. Tuhé zbytkové produkty, získané při zpracování kyselého dehtu způsobem podle vynálezu se mohou bez veškerých dalších opatření vysypávat na běžných skládkách ve směsi s odpady z domácnosti, se stavební sutí, zeminou atd., plně v souladu se zákonnými ustanoveními o ochraně okolního prostředí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování kyselého dehtu, odpadajícího při rafinaci minerálních olejů kyselinami, neutralizací a tepelným zpracováním, vyznačující se tím, že ke zvýšení účinnosti způsobu se produkt z neutralizace nejprve podrobí nízkoteplotnímu zpracování při teplotě v rozmezí 350 až 500 °C, s výhodou při teplotě 380 až 400 °C, načež se vzniklé

plynné produkty nízkoteplotního zpracování odvádějí pro spalování.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se neutralizace kyselého dehtu provádí v přítomnosti nadbytku neutralizačního činidla, vztaženo na stechiometrické množství tohoto činidla, potřebné k úplnému zneutralizování.

2 listy výkresů

