

УДК 661.258

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПЕРЕРАБОТКОЙ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ

Маркина Д.К., студент гр. ХНб – 151, IV курс

Научный руководитель: Тихомирова А.В., к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

В настоящее время в нашей стране обострились проблемы экологического характера, которым следует уделить особое внимание. Одним из самых серьезных факторов, представляющих угрозу, является кислый гудрон.

Кислые гудроны – одни из основных отходов нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. В их состав входят: свободная серная кислота, вода и разнообразные органические соединения. Они образуются при очистке серной кислотой смазочных и медицинских масел, светлых нефтепродуктов, флотоагентов и сульфатных присадок, жидких и твердых парафинов, керосина и бензина.

Объемы кислых гудронов оцениваются в 300 тыс. т/г. Степень использования этих отходов не превышает 25 %.

Опасность представляет способ их хранения. В связи с тем, что на сегодняшний момент отсутствуют рациональные методы их утилизации, эти отходы складывают в заводских прудах - накопителях, занимающие довольно значительные площади. В результате окислительно-восстановительных процессов, которые самопроизвольно происходят на поверхности этих хранилищ, выделяется большое количество диоксида серы. После сильных дождей или таяния снега весной кислые воды, стекающие из переполненных прудов, закисляют почву и подземные воды. Все это негативно влияет на экологическую ситуацию вблизи расположения подобных прудов, отрицательно воздействует на здоровье людей, проживающих на прилегающей территории.

Так как серная кислота занимает первое место среди важнейших продуктов химической промышленности, а ее содержание в отходах составляет 24 – 90%, то целесообразно применять кислые гудроны как исходное сырье для производства товарной серной кислоты.

Серную кислоту в нефтеперерабатывающей и в нефтехимической промышленности применяют для очистки керосино-газойлевых и масляных фракций, жидких и твердых парафинов, церезинов в процессе синтеза всевозможных сульфокислот, ионообменных материалов и поверхностно-активных веществ, а также в качестве катализатора в процессах алкилирования, получения синтетических спиртов и т.п. Известно несколько способов получения серной кислоты путем переработки кислых гудронов.

Регенерация серной кислоты из кислого гудрона путем электролитического восстановления кислоты

Исходную кислоту подвергают электролитическому восстановлению путем непрерывного последовательного пропускания кислоты через катодное и анодное пространство электролизеров.

Черная серная кислота, полученная из кислого гудрона, разбавляется водой до содержания в 35% серной кислоты и подвергается восстановительно – окислительному процессу в системе проточных электролизеров таким образом, что кислота поступает сначала в катодное пространство первого электролизера, где происходит восстановление органики, проходит его и переходит в анодное пространство, где происходит процесс окисления. При этом уже выделяется значительная часть органики.

Кислота, немного осветлившаяся, проходит фильтр для удаления выделившейся органики и поступает в катодное пространство второго электролизера, откуда переходит в анодное его пространство, проходит опять фильтр и поступает в катодное пространство третьего электролизера и так далее и таким образом проходит систему, например, из пяти электролизеров.

Получаемый с последнего электролизера продукт представляет собой серную кислоту с концентрацией до 43,5% совершенно осветленную и очищенную.

Для дальнейшей концентрации полученная очищенная кислота упаривается до содержания $H_2SO_4 = 92\%$, причем содержащиеся в ней незначительные примеси органики осмоляются и окрашивают кислоту снова в темный цвет. По окончании упарки полученная темная концентрированная серная кислота снова пропускается через электролизер, в этом случае процесс очистки и осветления проходит очень быстро из-за незначительного содержания органики, и в результате получается чистая концентрированная серная кислота. Весь процесс идет в виде непрерывного потока.

Расход электроэнергии на 1 т 92% серной кислоты до 225 кв/час.

Данный способ обеспечивает полное выделение органических соединений, но занимает много время и ускорить процесс невозможно[1].

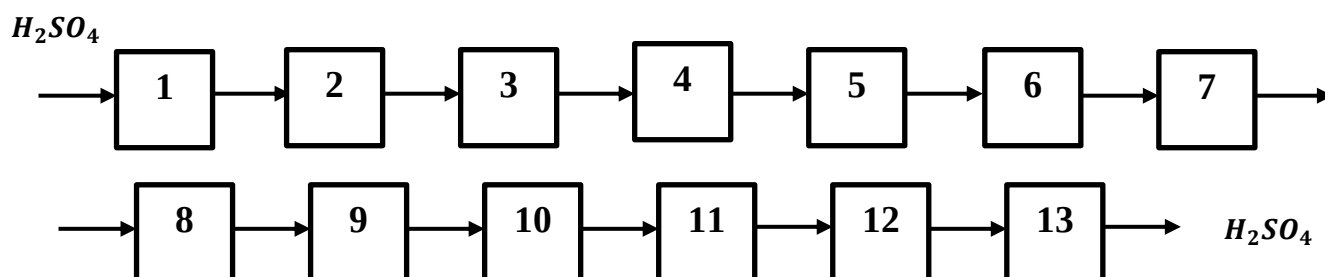


Рис. 1. Схема регенерации серной кислоты из кислого гудрона путем электролитического восстановления кислоты

1, 3, 5, 7, 9, 12 – электролизеры; 2, 4, 6, 8, 10, 13 – фильтры; 11 – упариватель кислоты.

Термическое разложение кислых гудронов с дожиганием углеводородов

При термическом разложении кислых гудронов образуются до 90% SO_2 , легкие и тяжелые углеводороды в количестве до 7,5% и углекислота.

Всю газовую фазу после конденсации конденсирующихся углеводородов непосредственно направляют в механические печи для сжигания колчеданов или серы, где на верхних сводах при температуре 700 – 850°C углеводороды дожигаются с образованием CO_2 , SO_2 и H_2O и таким образом SO_2 из газовой смеси становится вполне пригодным для контактирования. Газы после отделения от конденсирующихся углеводородов направляют непосредственно в работающие печи для сжигания колчеданов и серы в целях дожигания углеводородов и получения газа с повышенной концентрацией SO_2 [2].

Данный способ не требует дополнительной очистки выходящих газов, но дожигание углеводородов требует дополнительных затрат энергии.

Так же преимуществом является то, что не нужно будет строить печи для дополнительного дожигания.

Регенерация серной кислоты методом высокотемпературного термического расщепления кислых гудронов (огневой метод)

Метод универсален и высокоэффективен. Термическое расщепление кислых гудронов осуществляется при температурах 950 – 1200 °C. Для обеспечения необходимой температуры в огневом реакторе сжигают топливо. Часто в качестве топлива используют сероводород, серу, сернистый мазут и природный газ.

Кислые гудроны поступают на сжигание в огневой реактор, органические примеси при этом окисляются до образования CO_2 , SO_2 и H_2O [3].

Данный метод является наиболее оптимальным, так как имеет множество преимуществ:

- 1) Процесс проводят при высокой температуре, что позволяет органическим соединениям полностью разложиться;
- 2) Получается сернистый газ с высоким содержанием SO_2 ;
- 3) На выходе получается готовая товарная серная кислота, что позволяет улучшить экологию и затратить меньше сырья для получения важного в химической промышленности продукта.

В данном способе имеется выброс CO_2 , который является парниковым газом. Его выброс в атмосферу – глобальная экологическая проблема, так как приводит к появлению парникового эффекта и как следствие этого – к разрушению озонового слоя.

В условиях обеспокоенности мирового сообщества растущими выбросами парниковых газов (прежде всего CO_2) приоритетным направлением развития промышленности является рациональное

использование энергоресурсов и развитие технологий, направленных на ограничение выбросов углекислого газа.

Очистить газовую смесь от диоксида углерода можно несколькими способами.

Удаление CO_2 из газообразной смеси поташной очисткой

Предлагаемый способ заключается в периодической подпитке системы легколетучим полиамином. Это позволяет достигать меньшего содержания двуокиси углерода в газовом потоке по сравнению с применением только алканолamina в качестве активатора поташной очистки. Постоянное присутствие в системе более легколетучего полиамина позволяет существенно снизить унос из абсорбента менее летучего активатора, в качестве которого применяется алканоламин.

Основными стадиями процесса являются сорбция CO_2 из потока очищаемого газа и получение потока очищенного газа, в котором концентрация CO_2 снижена по сравнению с исходным газом, и потока абсорбента, насыщенного CO_2 , и десорбция поглощенного CO_2 [4].

Очистка от CO_2 поглотителем на основе CaO .

В пасту гидроксида кальция вводят выгорающий темплат - полистирольные шарики с размерами 150-1000 нм или углеродную сажу с размером частиц 150-1000 нм, полученный материал формуют и сушат до удаления несвязанной воды и прокаливают при температуре 900-1100°C, в результате чего получают поглотитель, содержащий макропоры, образующие пространственную структуру.

Газовую смесь пропускают через поглотитель при температуре 600 – 1000°C. Скорость подачи газа через адсорбент $0,1-1 \text{ м}^3_{\text{газа}}/\text{м}^3_{\text{адсорбента}}$ [4].

Преимуществами данного способа являются высокая стабильность и высокая сорбционная емкость сорбента.

Огневая регенерация серной кислоты их отходов позволяет одновременно с обезвреживанием отходов получать товарную продукцию такого же качества, что и из природного сырья. Это нововведение способствует решению актуальной экологической проблемы, приведет к сокращению потребления соответствующего количества природного сырья, и выведет химическую отрасль на новую ступень развития.

Список литературы:

1. А2 66071 СССР. Способ регенерации серной кислоты из кислого гудрона [Текст] / Куперман Г.М. (СССР). Заявлено 13.01.40; опубликовано 31.05.41.
2. М 59014. Способ переработки кислых гудронов [Текст] / Степанов М.Н. (СССР). Заявлено 28.01.40; опубликовано 28.02.41.
3. Луканин, А.В. Инженерная экология: защита литосферы от твердых промышленных и бытовых отходов [Текст] / - Москва: Инфра – М, 2018. – 556 с.

4. Пат. 2589166 Российская Федерация, В01D53/00. Способ очистки газовых потоков от диоксида углерода [Текст] / Колесник В.Д., Хомяков А.В., Тупицын И.С., Нуждин И.А., Лемпорт П.С., Кондаков С.Ю., Бобрикова А.А., Дахнави Э.М.; владельцы патента Публичное акционерное общество «СИБУР Холдинг».