

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ
РЕГЕНЕРИРОВАННОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ
РЕГЕНЕРАЦИИ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ
СУЛЬФАТА АММОНИЯ**

© 2009 Ткалич Г.М., Овчинникова С.А.
(ОАО «Запорожскокс»),
Ковалева Н.И., к.т.н. (УХИН)

В статье приведены результаты лабораторных исследований по регенерации отработанной серной кислоты процесса сернокислотной очистки бензала растворами сульфата аммония. Показана целесообразность применения для регенерации кислоты разбавленного водой маточного раствора

сульфатного отделения. Развработаны технические решения по организации процесса в промышленных условиях.

The article presents the results of laboratory studies on the regeneration of waste sulfuric acid process, sulfuric acid treatment of benzene by ammonium sulphate solutions. Expediency of the application for the regeneration of water-diluted acid mother solution sulfate department. The technical solutions for the process organization in industrial conditions are developed.

Ключевые слова: регенерированная серная кислота, сульфокислоты, примеси органических соединений, кислая смолка, водные растворы сульфата аммония, маточный раствор сульфатного отделения.

.....
Регенерированная кислота, получаемая в процессе сернокислотной очистки бензола, используется в производстве сульфата аммония.

Примеси органических веществ, в основном сульфокислот, входящие в состав регенерированной кислоты, ухудшают качество получаемого продукта и усложняют технологический режим сульфатного отделения: вызывают вспенивание маточного раствора, а также нарушение водного баланса сатуратора.

Очистка регенерированной кислоты и снижение содержания в ней органических сульфокислот позволит повысить долю участия регенерированной кислоты в производстве сульфата аммония.

Одним из известных эффективных методов очистки регенерированной кислоты от примесей органических веществ является процесс высаливания. На этом методе основано фракционное выделение сульфокислот из сульфосмесей. Применение метода высаливания для регенерации отработанных кислот известно и описано в литературе [1].

Регенерация отработанной серной кислоты растворами сульфата аммония применялась для очистки кислоты мезитиленового производства, а также отработанной кислоты процесса сернокислотной очистки бензола [1-3].

Эти работы проводились в те годы, когда требования к качеству бензола были не такими жесткими, как в настоящее время, а коксохимические предприятия производили, в основном, бензол для нитрации.

Очистка бензольных фракций проводилась без присадки ненасыщенных соединений – при этом, как известно, в значительной степени происходит сульфирование бензольных углеводородов.

В настоящее время на ОАО «Запорожжокс» производится бензол «для синтеза» высшего и первого сорта с применением процесса двухступенчатой сернокислотной очистки с присадкой непредельных соединений.

Процесс регенерации отработанной серной кислоты производится слабым отработанным щелочным раствором на первой ступени очистки, куда передается отработанная серная кислота после второй ступени очистки. Таким образом, регенерированная кислота содержит сумму органических примесей – в основном сульфокислоты, которые перешли в кислоту на двух стадиях очистки.

Торможение реакций сульфирования бензола и его гомологов, поддержание протекания основных реакций очистки – алкилирования и полимеризации – достигается путем дробной подачи присадки непредельных соединений (пипериленовая фракция), а также снижения общего расхода серной кислоты. Тем не менее, регенерированная серная кислота отделения сернокислотной очистки может содержать до 5-6 % примесей органических соединений, которые отрицательно сказываются на работе сульфатного отделения.

Для разработки технологии очистки регенерированной кислоты проводились исследования по регенерации кислоты растворами сульфата аммония в современных условиях отделения

ректификации. При регенерации отработанной серной кислоты использовали как водные растворы сульфата аммония, так и маточный раствор сульфатного отделения.

Очистка отработанной кислоты при регенерации растворами сульфата аммония основывается, главным образом, на высаливающем действии иона аммония. При этом снижается растворимость органических сульфокислот в серной кислоте, что приводит к их выделению из регенерированной кислоты. При отстаивании продуктов сернокислотной очистки после регенерации большая часть сульфокислот переходит в кислую смолку.

Для исследования процесса регенерации отработанной кислоты маточным раствором были отобраны пробы: отработанной серной кислоты процесса сернокислотной очистки (до регенерации) и маточного раствора сульфатного отделения. Маточный раствор из сборника сульфатного отделения использовался после отстоя отзвеси соли и кислой смолки.

Для сравнения исследовался процесс регенерации отработанной серной кислоты водой и маточным раствором сатуратора при

соотношении кислота : разбавитель (по объему) 1 : 2 и 1 : 2,5.

Для определения содержания органических примесей в отработанной и регенерированной кислоте использовался окислительный объемный бихроматный метод.

Характеристика исходных продуктов процесса регенерации:

Отработанная серная кислота:

– плотность при 20 °C, кг/м ³	1810
– содержание моногидрата, %	89,5

Маточный раствор сатуратора:

– плотность при 20 °C, кг/м ³	1280
– кислотность, %	8,65

В табл. 1 приведены результаты регенерации отработанной серной кислоты маточным раствором сатуратора и водой. При использовании маточного раствора производилось его разбавление водой до плотности 1240 кг/м³ (ненасыщенный раствор).

Из приведенных данных следует, что содержание примесей органических веществ в кислоте, полученной при регенерации маточным раствором, в 1,3 раза ниже, чем в кислоте, полученной при регенерации водой.

Таблица 1

Сравнительные показатели качества регенерированной серной кислоты, полученной при регенерации водой и маточным раствором сульфатного отделения

Плотность, кг/м ³	Концентрация кислоты, % (по массе)	Содержание органических примесей, % (в пересчете на углерод)
Регенерация водой		
1460,0	52,9	3,96
1376,0	48,6	3,08
1420,0	50,5	3,07
Среднее значение		
1418,7	50,7	3,37
Регенерация маточным раствором с содержанием органических веществ 2,67 %		
1520,0	53,0	2,42
1510,0	53,0	2,50
1500,0	51,0	2,70
Среднее значение		
1510,0	52,3	2,54

Следует учесть, что в кислоте, полученной при регенерации маточным раствором, содержатся пиридиновые основания и другие примеси, внесенные маточным раствором. Поэтому количество примесей, вносимых собственно регенерированной кислотой, будет меньше.

Представляло интерес исследовать процесс регенерации отработанной серной кислоты процесса сернистой очистки бензола водными растворами сульфата аммония, не содержащими примесей органических соединений.

Для исследования была отобрана пробы отработанной серной кислоты, полученной после двух ступеней очистки бензола, до регенерации. Для приготовления водных растворов использовался технический сульфат аммония.

В табл. 2 приведены результаты регенерации отработанной серной кислоты водными растворами сульфата аммония и, для сравнения, водой при соотношении кислота : разбавитель (по объему) 1:2.

Таблица 2
Сравнительные показатели качества регенерированной кислоты, полученной при регенерации водой и водными растворами сульфата аммония

Концентрация раствора сульфата аммония, % (по массе)	Концентрация регенерированной кислоты, % (по массе)	Содержание органических примесей, % (в пересчете на углерод)
Регенерация водой		
—	50,68	3,71
—	49,4	3,56
—	53,8	3,80
Среднее значение	51,29	3,70
Регенерация водным раствором сульфата аммония		
8,8	48,0	3,60
20,5	50,6	3,51
31,0	50,8	3,42
40,3	51,2	2,06-2,10
70,0 (насыщенный раствор)	53,6	0,8-1,4

Эффект высаливания сульфокислот при регенерации отработанной кислоты раствором сульфата аммония интенсифицируется с увеличением концентрации раствора.

Хорошие результаты по очистке кислоты достигаются при использовании 40 %-ного водного раствора сульфата аммония. Применение насыщенного при комнатной температуре раствора позволяет получать регенерированную кислоту с содержанием органических примесей менее 1-1,5 %.

Для организации регенерации отработанной серной кислоты в промышленных условиях целесообразно использовать маточный раствор сульфатного отделения, разбавленный водой до необходимой

плотности. Передача маточного раствора в отделение ректификации осуществляется после промывки сатуратора и осветления раствора в сборниках. Отстоявшийся от кислой смолки маточный раствор из сборника сульфатного отделения передается в сборник отделения ректификации. Передача маточного раствора может осуществляться по трубопроводу или цистерной. В сборнике отделения ректификации маточный раствор дополнительно разбавляется водой до плотности 1220-1260 кг/м³ (250-300 г/л сульфата аммония) для предотвращения отложения соли в коммуникациях (вода подается в нижнюю зону сборника).

Из сборника маточный раствор насосом подаётся на смешение с реакционной смесью после контактного аппарата первой ступени очистки фракции БТК (в линию перед группой шаровых смесителей для регенерации кислоты). На регенерацию подаётся 2,0-2,5 объемные доли маточного раствора на 1 объёмную долю кислоты, используемой для очистки. После отстоя и разделения слоев, кислая фракция БТК поступает в дополнительный отстойник для промывки водой в количестве 500-600 л/ч (при переработке 6-8 м³/ч фракции).

Водная промывка снижает кислотность продукта и уменьшает остаточное содержание в нём маточного раствора сульфата аммония. Это, в свою очередь, ограничивает выделение аммиака при нейтрализации и нагреве фракции БТК.

Вода из отстойника используется частично для разбавления маточного раствора перед регенерацией. Избыточное количество воды сбрасывается в отработанный раствор щелочи после нейтрализации фракции БТК.

При регенерации кислоты маточным раствором сульфата аммония выход кислой смолки увеличивается на 10-15 % по сравнению с процессом регенерации водой или отработанным раствором щелочи. Это объясняется тем, что в кислую смолку переходит часть сульфокислот, нерастворимых в кислоте, а также примеси смолистых

веществ, содержащихся в маточном растворе сатуратора.

При этом снижается количество загрязнений в регенерированной кислоте, а также количество примесей органических веществ (сульфокислот). Концентрация получаемой регенерированной кислоты составляет 48-50 %.

Для осуществления процесса регенерации отработанной серной кислоты маточным раствором сульфатного отделения потребуется дополнительно установить в отделении следующее оборудование:

- сборник для разбавления маточного раствора водой ёмкостью 20-25 м³;
- сборник для дополнительной промывки фракции БТК водой перед нейтрализацией, ёмкостью 25 м³;
- насосы для перекачки воды и маточного раствора.

Библиографический список

1. Финкель М.Я., Гуревич Н.А. Регенерация отработанной кислоты // Кокс и химия. – 1968. – № 5. – С. 38-39.
2. Финкель М.Я., Резуненко Ю.А., Левиков П.М. и др. // Кокс и химия. – 1966. – № 7. – С. 44-48.
3. Авт. свид. СССР, № 174177. Бюл. изобр. и тов. зн. – 1965. – № 17.

Рукопись поступила в редакцию 04.12.2008