

**НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ КИСЛОЙ СМОЛКИ  
РЕКТИФИКАЦИИ СЫРОГО БЕНЗОЛА**

© 2012 Чоп Ю.А., Бесчасный Я.В.  
(ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс»)

---

*Статья посвящена проблемам утилизации кислой смолки ректификации сырого бензола. Описана действующая технологическая схема установки, позволяющей выделять бензольные углеводороды из кислой смолки.*

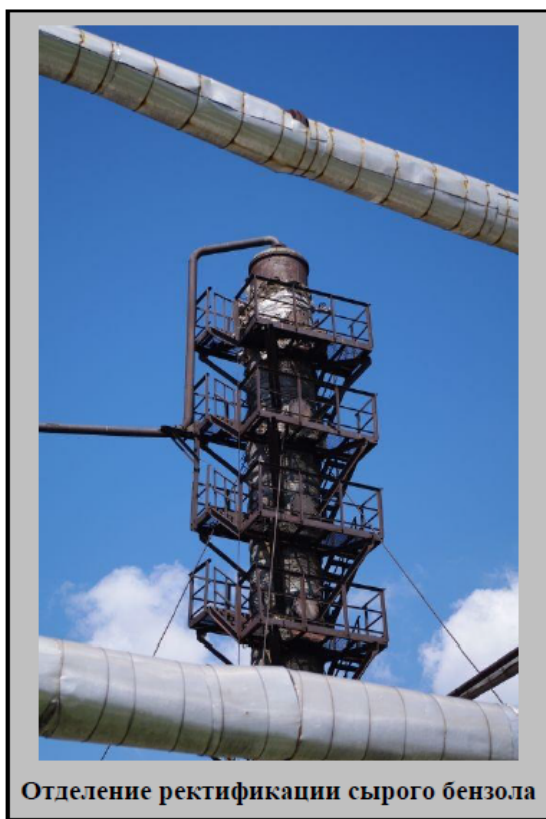
*The article is devoted to problems of utilization of acid tar of crude benzene distillation. The working technological scheme of utility which allow to extract benzene hydrocarbons from acid tar has been described.*

Ключевые слова: бензол, ректификация, кислая смолка, нейтрализация, утилизация.

.....

**З**а исключением Ясиновского коксохимического завода все ректификационные установки Украины производят очистку бензольных углеводородов серной кислотой. Известно [1, 2], что при удалении метиллированных гомологов бензола серной кислотой значительная часть ароматических углеводородов теряется в результате сульфирования и сополимеризации. В зависимости от глубины очистки эти потери могут достигать больших значений, которые

увеличиваются при высоких температурах процесса (более 50 °С). В результате реакций сульфирования и сополимеризации углеводородов, входящих в состав фракции БТКС, подвергаемой очистке серной кислотой, образуется отход производства – кислая смолка ректификации.



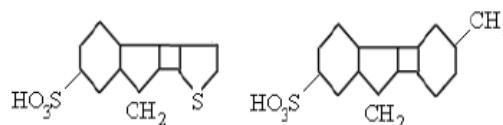
Отделение ректификации сырого бензола

На каждом коксохимическом предприятии задача минимизации образования отходов и их утилизации решается по-своему. В рамках кардинальной «Политики по охране труда, промышленной безопасности и охране окружающей среды компании «ЕВРАЗ» коллективом ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс» разработана технология, позволяющая производить утилизацию кислой смолки

ректификации с извлечением из неё бензольных углеводородов.

Кислая смолка ректификации – комплекс, состоящий из серной кислоты, сульфосоединений и углеводородов, устойчивый при обычных условиях, но разрушающийся под воздействием растворов щелочей, повышенных температур и при разбавлении водой.

Основной составной частью кислой смолки являются продукты сульфирования сополимеров сернистых и непредельных соединений, например [1, 3]:



Известны различные методы переработки кислой смолки:

1. Кислую смолку обрабатывают насыщенным раствором сульфата аммония и высококипящим каменноугольным маслом (например, антраценовым). Нижний слой – кислый раствор сульфата аммония – направляется в сатуратор сульфатного отделения, а верхний слой, практически не содержащий серной кислоты, может быть использован в качестве добавки к шихте (А.С. СССР № 419544).

2. Наличие сульфокислот с высокой молекулярной массой в кислой смолке позволяет получить из неё сульфатную присадку для сжигания мазутов путем нейтрализации окисью магния с последующей отгонкой бензольных углеводородов. Полученную смесь сульфатов магния предполагается совмещать с мазутом для предотвращения низкотемпературных отложений при его сжигании в топках паровых котлов (А.С. СССР № 361192).

3. По имеющимся сведениям, на некоторых предприятиях США, где отсутствует производство серной кислоты на основе сероводорода коксового газа, кислую смолку

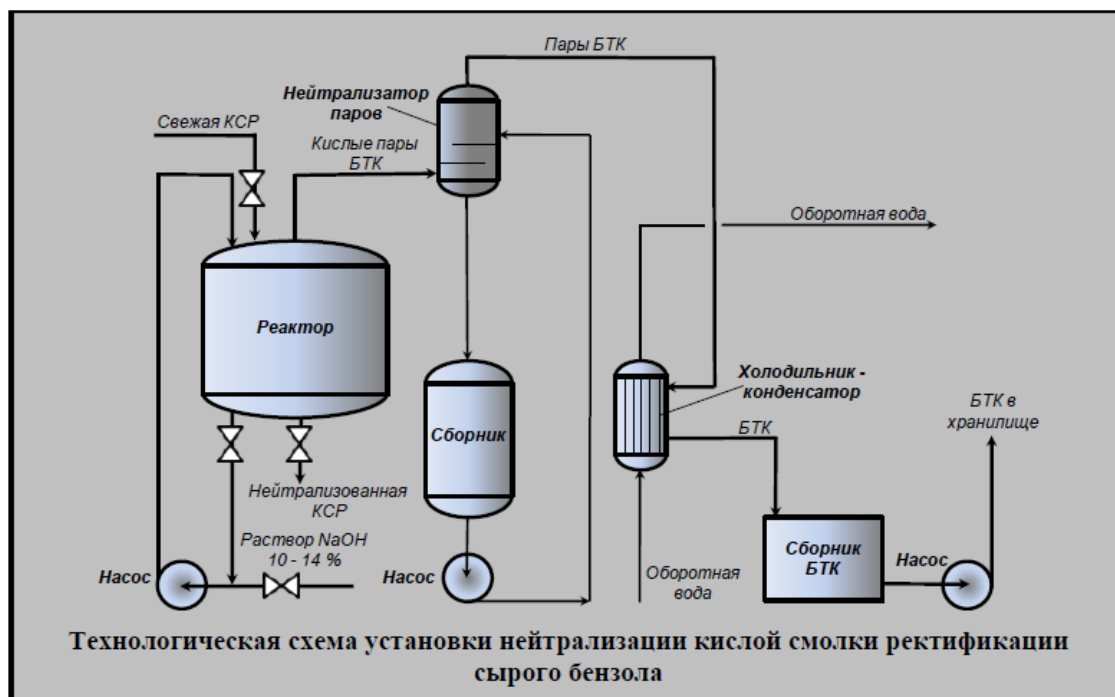
совместно с отработанной кислотой от мойки сырого бензола подвергают термическому разложению с получением  $\text{SO}_2$  и замыканием его в общий цикл мокрого катализа.

Анализ результатов работы участка ректификации ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс» за 2010 г. говорит о том, что в среднем кислая смолка ректификации образуется в количестве 3,25 % от объема перерабатываемого сырого бензола, содержит до 13-18 % бензольных углеводородов и 11-25 % серной кислоты. Утилизация её простейшим способом, т.е. дозированием в угольную шихту является затруднительной из-за активного испарения углеводородов из шихты в процессе дозировки и транспортировки, что приводит к

резкому ухудшению условий труда персонала, обслуживающего оборудование от дозирования до угольной башни. Кроме того, в угольной башне пары бензольных углеводородов накапливаются во взрывоопасных концентрациях.

На ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс» внедрена технология, которая предусматривает подачу кислой смолки в шихту после ее нейтрализации раствором едкого натра и извлечения бензольных углеводородов. Эти операции необходимы для устранения коррозии оборудования и соблюдения санитарно-гигиенических и пожарных норм.

Технологическая схема установки представлена ниже.



Кислая смолка ректификации с мойки фракции БТК поступает в реактор, в который подается также и раствор едкого натра

заданной концентрации и в заранее рассчитанном объеме. Серная кислота, содержащаяся в кислой смолке, и едкий натр

вступают в реакцию нейтрализации, протекающую с выделением тепла. Высокая вязкость кислой смолки препятствует ее самопроизвольному перемешиванию с раствором едкого натра, реакция протекает спокойно, температура в реакторе поднимается до 50-55 °С. Для снижения вязкости кислой смолки, частичного перемешивания её с раствором едкого натра и подогрева, в реактор в небольшом количестве подается острый пар. При повышении температуры в реакторе до 65 °С включается насос, который осуществляет непрерывную циркуляцию жидкой фазы в реакторе до завершения процесса. Активное перемешивание ускоряет реакцию нейтрализации, что приводит к дальнейшему росту температуры. Вследствие этого из жидкой фазы начинают испаряться бензолные углеводороды, которые в виде кислых паров поступают по трубопроводу в нейтрализатор паров, орошаемый раствором щелочи, циркулирующим в замкнутом цикле между нейтрализатором паров и сепаратором. Пары бензолных углеводородов после нейтрализации подаются в холодильник-конденсатор, где конденсируются и затем стекают в сборник бензолных углеводородов. После извлечения бензолных углеводородов из кислой смолки, подачу острого пара и циркуляцию жидкости в реакторе прекращают. Для охлаждения жидкости в реакторе необходимо несколько часов, после чего она может быть утилизирована путем дозирования в угольную шихту.

#### Выводы

Введение в эксплуатацию установки нейтрализации кислой смолки ректификации сырого бензола позволяет решить комплекс проблем, связанных с ее утилизацией, а также с утилизацией отработанного раствора едкого натра при соблюдении норм природоохранного законодательства, санитарных

норм, правил охраны труда и пожарной безопасности.

Результаты работы установки говорят о том, что количество извлекаемых бензолных углеводородов составляет 10-15 % от количества кислой смолки ректификации до нейтрализации.



Установка подготовки кислой смолки к утилизации

#### Библиографический список

1. Лазорин С.Н. Обезвреживание отходов коксохимических заводов / С.Н.Лазорин, Г.И.Папков, В.И.Литвиненко. – М.: Металлургия, 1977. – 238 с.
2. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [под ред. Ковалева Е.Т.]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2009. – 450 с.
3. Коляндр Л.Я. Переработка сырого бензола / Лев Яковлевич Коляндр. – М.: Металлургиздат, 1960. – 319 с.

Рукопись поступила в редакцию 12.04.2012