

УДК 536.7:546.226

Г.Д.Ляхевич, С.А.Лапицкая
канд-ты техн. наук (БТИ)

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ

Ранее выполненные нами исследования показали возможность восстановления серной кислоты и ее производных, содержащихся в кислом гудроне, с получением битумов, мягчителей, пластификаторов [1 - 3].

В связи с существующей проблемой переработки сернокислотных веществ – отходов нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств – представлялось целесообразным изучить кинетику выделения сернистого газа в процессе низкотемпературного разложения серной кислоты различной концентрации в среде высокомолекулярных органических соединений (ВМОС).

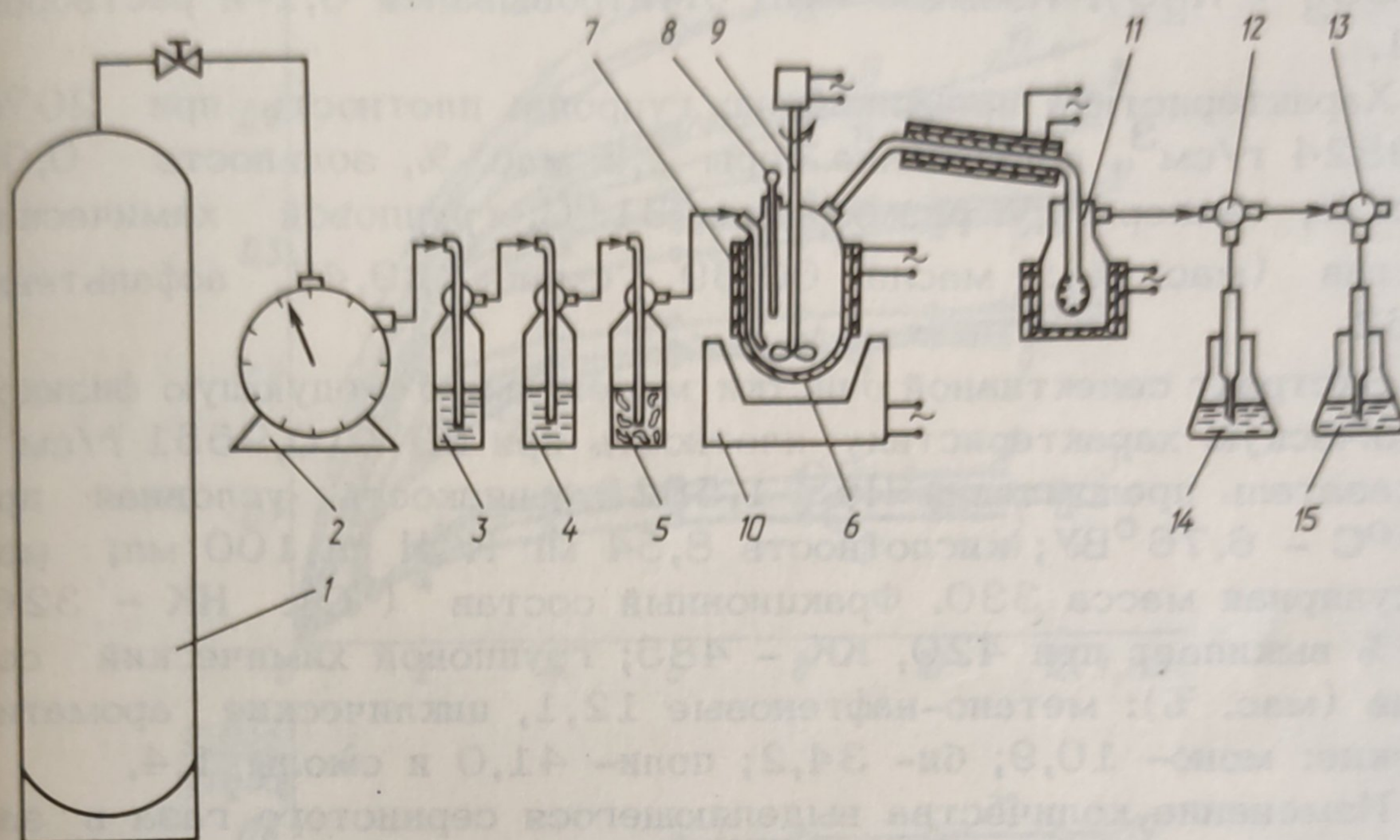


Рис. 1. Схема лабораторной установки для изучения процесса восстановления серной кислоты различной концентрации в среде ВМОС: 1 – баллон с азотом; 2 – газосчетчик; 3,4,5 – поглотительные склянки с раствором КОН, пирогаллола и плавленого CaCl_2 ; 6 – реакционный сосуд; 7 – электрообогреватель; 8 – термометр; 9 – мешалка; 10 – колбонагреватель; 11 – промежуточная склянка с электрообогревом; 12, 13 – трехходовые краны; 14, 15 – склянки с 0,1 н раствором КОН.

Опыты проводились при температуре 200°C и показателе α , равном 4; 7; 10; $13,5^*$. В качестве восстановителя использовались прямогонный гудрон Ромашкинской нефти и экстракт селективной очистки масел, в качестве окислителя – серная кислота концентрацией 20, 40, 60, 80 и 95%.

Для изучения восстановления серной кислоты различной концентрации применялась установка, представленная на рис. 1. Смесь серной кислоты и ВМОС, взятых в определенном соотношении, помещалась в реакционный сосуд 6, снабженный термометром 8, мешалкой 9 и электрообогревом 7 (см. рис. 1). Через реакционную смесь систему поглотительных склянок, заполненных растворами КОН-3, пирогаллола 4 и плавленым CaCl_2

* Показатель α представляет собой отношение количества ВМОС (в г) к количеству серной кислоты (в г).

5 пропускался азот, из которого предварительно удалялись CO_2 , O_2 и H_2O . Скорость пропускания азота фиксировалась газосчетчиком 2 и составляла $1,2 \text{ л/м}^2 \cdot \text{с}$. Образующаяся при нагревании реакционной смеси вода поступала в поглотительную склянку 11, снабженную электрообогревом, а выделяющийся сернистый газ поглощался 0,1 н раствором KOH 14 и 15 ($\text{SO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Избыток KOH оттитровывался 0,1 н раствором HCl .

Характеристика прямогонного гудрона: плотность при 20°C $0,9824 \text{ г/см}^3$, содержание серы 2,3 мас. %, зольность 0,05 мас. %, температура размягчения 31°C ; групповой химический состав (мас. %): масла 60,39, смолы 29,47, асфальтены 8,62.

Экстракт селективной очистки масел имел следующую физико-химическую характеристику: плотность при 20°C $0,9551 \text{ г/см}^3$; показатель преломления n_D^{20} 1,5528, вязкость условная при 50°C – $6,76^\circ\text{ВУ}$; кислотность 8,54 мг KOH на 100 мл; молекулярная масса 330. Фракционный состав ($^\circ\text{C}$): НК – 326, 50% выкипает при 420, КК – 485; групповой химический состав (мас. %): метано-нафтеновые 12,1, циклические ароматические: моно- 10,9; би- 34,2; поли- 41,0 и смолы 1,4.

Изменение количества выделяющегося сернистого газа в зависимости от концентрации серной кислоты при различных соотношениях серная кислота : ВМОС представлено на рис. 2, а и б.

Анализ экспериментальных данных, приведенных на этих рисунках, свидетельствует о том, что общее время выделения сернистого газа при нагревании смеси серной кислоты с высокомолекулярными органическими соединениями невелико и составляет менее 15 мин.

Увеличение концентрации серной кислоты приводит к интенсивному газовыделению в начальный период и к уменьшению общей продолжительности выделения сернистого газа. Так, при нагревании 95%-ной серной кислоты в среде экстракта селективной очистки масел уже на восьмой минуте от начала реакции газовыделение достигает максимальной величины $0,52 \frac{\text{г SO}_2}{\text{г H}_2\text{SO}_4}$ (см. рис. 2, а, кр. 17). В случае использования в качестве восстановителя прямогонного гудрона скорость газовыделения в начальный момент несколько выше и к восьмой минуте возрастает до $0,6 \frac{\text{г SO}_2}{\text{г H}_2\text{SO}_4}$ (см. рис. 2, б, кр. 20).

На основании результатов эксперимента можно сделать за-

ключение о возможности переработки отработанной серной кислоты концентрации 20–95% в среде ВМОС с получением сернистого газа и нейтральной органической массы.

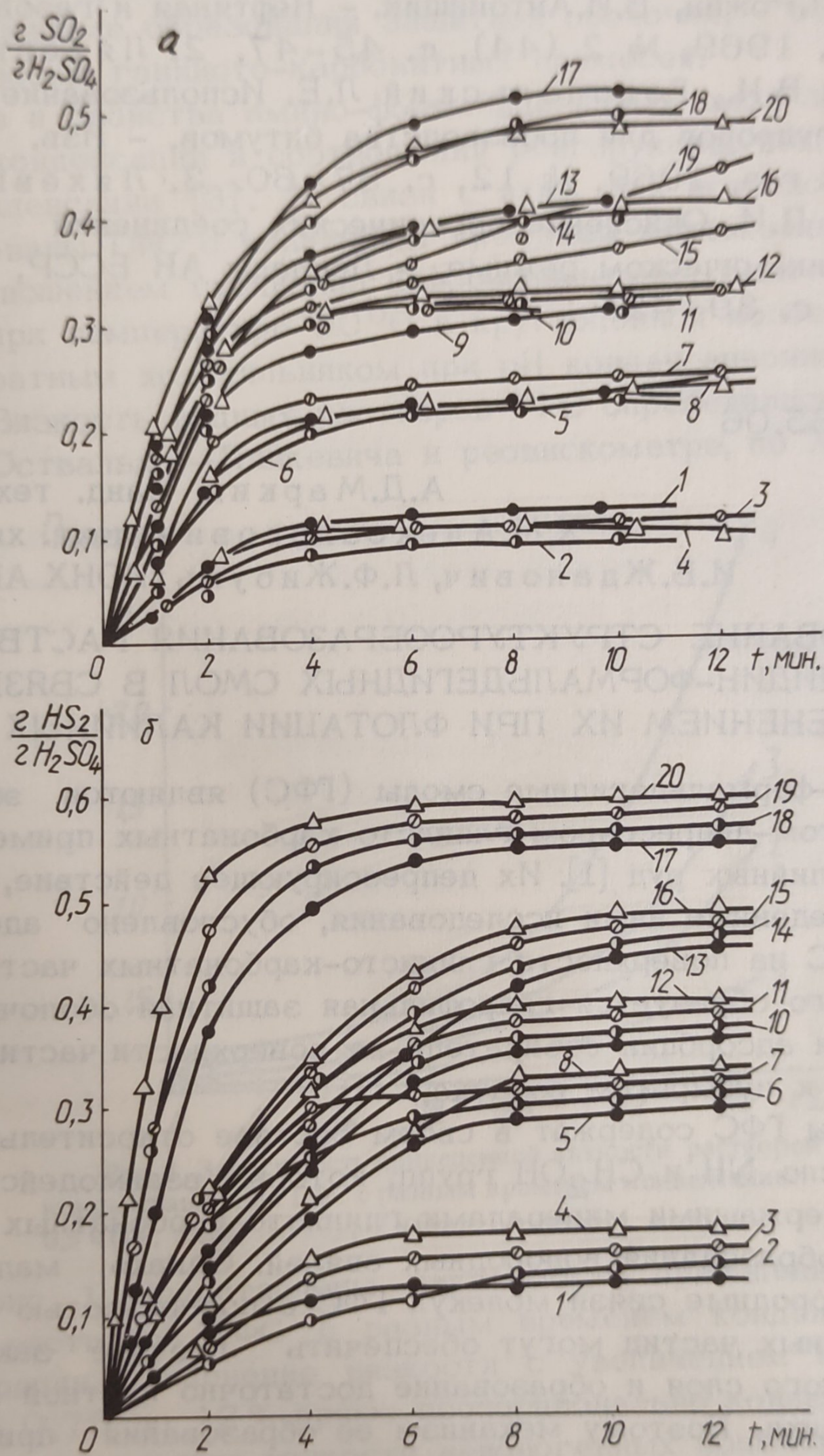


Рис. 2. Изменение количества выделяющегося сернистого газа в процессе нагревания серной кислоты концентрации 20% (кр. 1–4), 40 (кр. 5–8), 60 (кр. 9–12), 80 (кр. 13–16), и 95% (кр. 17–20) в среде; а – экстракта селективной очистки масел при $\alpha = 4$ (—●—), 7 (—○—), 10 (—∅—), 13,5 (—△—); б – прямогонного гудрона (обозначения те же).

Л и т е р а т у р а

1. Производство битумов из кислого и прямогонного гудронов на опытно-промышленной установке / Г.Д.Ляхевич, Л.Е.Гонопольский, В.П.Рожин, В.И.Антонишин. - Нефтяная и газовая промышленность, 1969, № 2 (44), с. 45-47.
2. Ляхевич Г.Д., Антонишин В.И., Гонопольский Л.Е. Использование масляных кислых гудронов для производства битумов. - Изв. вузов. Сер. Нефть и газ, 1969, № 12, с. 57-60.
3. Ляхевич Г.Д., Белькевич П.И. Окисление органических соединений серной кислотой в динамическом режиме. - Доклады АН ЕССР, 1976, т. 20, № 5, с. 39-42.