

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРМЕТАНОВ

Л. И. Мухортова^{1}, Т. Г. Константинова¹, В. П. Эндюскин¹, Ю. Т. Ефимов²*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, г. Чебоксары, Россия, *e-mail: mlimait@rambler.ru

²ПАО «Химпром», г. Новочебоксарск, Россия

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования процесса очистки отходов в производстве хлорметанов - отработанной серной кислоты, которая получается на стадии разложения отработанного олеума. Предложена технология переработки отработанной серной кислоты, которая состоит из двух последовательных стадий. Первая стадия включает термическую обработку смеси отработанной серной кислоты и отработанного олеума с целью окисления содержащихся в них нежелательных органических примесей, а вторая стадия – получение осветленной регенерированной серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 не менее 76%, которая далее может быть утилизирована в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: олеум, отработанная серная кислота, очистка, обесцвечивание, пероксид водорода.

UTILIZATION OF WASTE GENERATED IN CHLOROMETHANE PRODUCTION

L. I. Mukhortova^{1}, T. G. Konstantinova¹, V. P. Endyuskin¹, and Yu. T. Efimov²*

¹Chuvash State University, Cheboksary, Russia, *e-mail: mlimait@rambler.ru

²PAO "Khimprom", Novocheboksarsk, Russia

Received December 12, 2018

Abstract – The results are presented for studying waste treatment procedure involved in the process of manufacturing chloromethanes, i.e. purifying waste sulfuric acid, which is obtained at the stage of decomposition of waste oleum. A technology is proposed for processing waste sulfuric acid, which consists of two successive steps. The first step includes heat treatment of a mixture of waste sulfuric acid and waste oleum aiming at oxidizing undesirable organic impurities contained in the mixture, while the second step represents production of clarified regenerated sulfuric acid with a mass fraction of H_2SO_4 of at least 76%, which can be further utilized in a variety of industrial production processes.

Keywords: oleum, waste sulfuric acid, refining, discoloration, hydrogen peroxide.

ВВЕДЕНИЕ

В отечественной промышленности хлорметаны получают газофазным термическим хлорированием природного газа (метана) газообразным хлором при температуре 470–510°C по радикальному цепному механизму. При этом последовательно образуются продукты замещения: хлористый метил (CH_3Cl), метиленхлорид (CH_2Cl_2), хлороформ (CHCl_3) и четыреххлористый углерод (CCl_4) [1, 2]. Основным товарным продуктом является хлороформ, так как производство хлористого метила и четыреххлористого водорода запрещено по экологическим требованиям, а потребность рынка в метиленхлориде сокращается год от года.

В процессе хлорирования метана образуется хлористый водород, который является основным газообразным побочным продуктом реакции. Очистка реакционной смеси от хлористого водорода проводится методом абсорбции с получением абгазной соляной кислоты, которая используется как товарный продукт, для внутреннего потребления или как сырье для получения хлорида кальция [3, 4].

Природный газ, применяемый в технологическом процессе, содержит примеси гомологов метана: этан, пропан, изобутан, бутан, изобутан, пентан, изопентан и др., содержание которых в природном газе разных месторождений может достигать до 7% об. [5]. Гомологи метана также взаимодействуют с хлором с образованием соответствующих хлорпроизводных, в том числе 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена.

Для получения хлороформа высокого качества, востребованного на рынке, требуется удалить из хлороформа-сырца примеси 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена. Наиболее широкое применение в промышленности находит обработка хлороформа-сырца олеумом, содержащим не менее 24% серного ангидрида. При этом протекают реакции этерификации и образуются продукты 1-хлорэтиловый эфир хлорсульфоновой кислоты, 1,2-дихлорэтиловый эфир серной кислоты, а также продукты взаимодействия серного ангидрида с хлороформом (пиросульфурилхлорид и хлорсульфоновая кислота).

Продукты этерификации хорошо растворяются в олеуме, но не растворяются в хлороформе. Учитывая различие в плотности хлороформа и олеума, значения которой при 20°C у хлороформа-сырца находятся в интервале от 1,473 г/см³ до 1,491 г/см³, а у олеума с массовой долей 24% – от 1,911 г/см³ до 1,917 г/см³, а также плохую растворимость хлороформа в олеуме, реакционную массу разделяют в процессе отстаивания на хлороформ и отработанный олеум (ОО).

При последующей обработке ОО водой на стадии разложения протекают реакции:



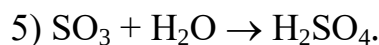
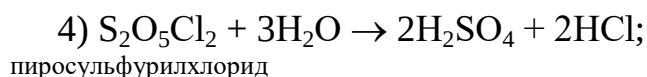
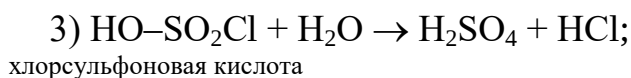
1-хлорэтиловый эфир
хлорсульфоновой кислоты

ацетальдегид



1,2-дихлорэтиловый эфир
серной кислоты

хлоруксусный
альдегид



Образующиеся альдегиды способны вступать в реакции поликонденсации с формированием высокомолекулярных продуктов.

После разложения ОО получают 73–76%-ную отработанную серную кислоту (ОСК) темно-коричневого цвета (почти черного), содержащую органические примеси. Сбыт ее ограничен, поэтому ОСК временно хранят на территории предприятия, а частично направляют на биологические очистные сооружения после разбавления и нейтрализации.

Целью данной работы являлась разработка технологии очистки ОО и/или ОСК, образующихся на стадии олеумной очистки хлороформа-сырца от органических примесей, и получение регенерированной серной кислоты (РСК) с улучшенными потребительскими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали промышленные образцы ОО и ОСК производства хлорметанов ПАО «Химпром».

Состав ОО (% масс.):

- серный ангидрид – 5;
- серная кислота – 68;
- 1,2-дихлорэтиловый эфир серной кислоты – 9;
- 1-хлорэтиловый эфир хлорсульфоновой кислоты – 10;
- пиросульфурилхлорид – 5;
- хлорсульфоновая кислота – 3.

Состав образцов ОСК (% масс.):

- серная кислота – 72,02–72,28;
- хлористый водород – 0,10–0,12;
- ацетальдегид – 0,49–0,56;
- хлоруксусный альдегид – 0,09–0,12;
- продукты конденсации альдегидов – 0,43–0,48;
- остальное – вода.

В процессе работы качество исходных образцов ОО, ОСК, а также результаты экспериментов оценивали по внешнему виду, значению кислотности по H_2SO_4 и показателю химического потребления кислорода (ХПК).

Внешний вид образцов оценивали визуально. Кислотность определяли методом титрования раствором гидроксида натрия.

ХПК характеризует суммарное содержание в воде органических веществ по количеству окислителя, израсходованного на окисление химически связанного кислорода. Использовали бихроматный метод определения ХПК по ГОСТ 31859-2012 [8]. Образцы предварительно разбавляли дистиллированной

водой. По изменению величины ХПК до и после проведения экспериментов оценивали эффективность очистки ОСК.

В таблице 1 представлены показатели качества образцов ОСК.

Таблица 1. Показатели качества образцов ОСК

№ образца	Кислотность по H ₂ SO ₄ ,		ХПК, гO ₂ /дм ³	Внешний вид
	г/дм ³	% масс.		
1	1187,87	72,020	32,00	Темно-коричневая жидкость
2	1208,18	73,251	40,80	Темно-коричневая жидкость
3	1301,31	78,898	74,85	Темно-коричневая жидкость
4	1218,33	73,867	40,80	Темно-коричневая жидкость
5	1323,60	80,249	53,60	Темно-коричневая жидкость
6	1226,77	74,378	74,85	Темно-коричневая жидкость
7	1071,20	64,946	94,79	Темно-коричневая жидкость
8	1267,57	76,852	59,54	Темно-коричневая жидкость

Представленные в таблице 1 результаты анализа показывают, что все образцы темно-коричневого почти черного цвета, кислотность изменяется в интервале от 1071,2 до 1323,6 г/л (64,9–80,3%), а ХПК – 32–94,78 г O₂/дм³. Последний показатель свидетельствует о большом содержании органических примесей.

Известно, что технология переработки ОСК определяется свойствами примесей, входящих в ее состав. Для ОСК, содержащей окрашенные органические примеси, представляют интерес окислительные методы регенерации [6].

В работе исследованы методы окисления органических примесей, в том числе окрашенных, в ОО, ОСК или их смеси серной кислотой, серным ангидридом и 38%-ным пероксидом водорода. Пероксид водорода как окислитель обладает важным достоинством: он не загрязняет ОСК продуктами разложения. Благодаря своему высокому окислительному потенциалу и большому количеству выделяющейся при разложении энергии, он является сильным окислителем и обесцвечивает окрашенные примеси.

Методика окисления органических примесей серной кислотой

Роль окислителя выполняет серная кислота, содержащаяся в ОСК. При этом альдегиды окисляются до соответствующих кислот:



Окисление проводили при температуре 270–290°C в четырехгорлой круглодонной колбе, снабженной термометром, мешалкой и капельной воронкой. Нагрев реакционной массы осуществляли на бане со сплавом Вуда с электрообогревом. К колбе присоединяли через насадку Вюрца прямой холодильник с приемником. Через холодильник пропускали холодную воду. В колбу наливали ОО или ОСК или смесь ОО с ОСК, нагревали до заданной

температуры и перемешивали определенное время. Выделяющиеся газы и пары поступали в холодильник, часть паров конденсировалась и стекала в приемник, а несконденсированные пары и газы улавливались в двух последовательно соединенных склянках Дрекселя, заполненных раствором щелочи.

Определяли показатели качества РСК и рассчитывали эффективность очистки по снижению величины ХПК.

Методика окисления органических примесей в вакууме

Для снижения температуры процесса была изучена возможность проведения процесса под вакуумом, в этом случае установку подключали к вакуумному водоструйному лабораторному стеклянному насосу и создавали разрежение 25-30 кПа. Величину давления в установке измеряли вакуумметром ВИТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность очистки отработанного олеума и/или ОСК от содержащихся в них нежелательных примесей зависит от состава исходных ОО и ОСК, типа используемого окислителя и условий обработки.

Использование в качестве окислителей серной кислоты или серного ангидрида, содержащихся в исходных продуктах, является наиболее экономически выгодным. Было изучено влияние продолжительности и температуры обработки на эффективность очистки ОО, ОСК и их смесей при разном соотношении ОО к ОСК (таблица 2).

Данные, представленные в таблице 2, показывают, что термическая обработка ОО малоэффективна. При обработке ОСК достигается степень очистки по ХПК не менее 88%. При повышении температуры обработки эффективность очистки ОСК снижается, но возрастает при увеличении продолжительности обработки. Максимальная эффективность очистки смеси ОО и ОСК достигается при их соотношении 5 : 1 и времени обработки 10 мин.

Следует отметить, что в процессе обработки кислотность РСК повышается за счет выпаривания и достигает при обработке ОСК – 88%, а при обработке смеси ОО и ОСК – 96%.

Внешний вид всех образцов РСК практически не изменяется, остается темно-коричневым почти черным, поэтому для получения товарной серной кислоты была изучена возможность обесцвечивания ОСК обработкой окислителями. В качестве окислителей использовали 38%-ный раствор пероксида водорода или 69%-ную азотную кислоту. РСК обрабатывали на вышеописанной установке, медленно приливая окислители к РСК. Варьировали расход окислителей, температуру и продолжительность обработки. Установлено, что при обесцвечивании пероксидом водорода оптимальными условиями являются температура 65–70°C и время обработки не менее 1 часа. При повышении температуры до 120–125°C степень очистки снижалась.

Таблица 2. Результаты опытов по методике окисления серной кислотой

№	Загружено		Условия обработки		Получено РСК		Степень очистки, %	Примечание
	образец	ХПК, г O ₂ /л	время, мин	температура, °С	ХПК, гO ₂ /л	внешний вид		
1	ОО	137	60	290	89	черная жидкость с небольшим осадком	35,1	
2	ОСК	40,8	10	270	4	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	90,2	
3	ОСК	40,8	60	270	2	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	95	
4	ОСК	32	10	290	3,7	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	88,4	
5	ОСК	32	60	290	1,9	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	94,2	
6	ОО + ОСК	70,1	10	270	10,9	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	85,3	объемное соотношение ОО : ОСК = 5 : 1
7	ОО + ОСК	75,4	30	270	15,6	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	79,3	объемное соотношение ОО : ОСК = 5 : 1
8	ОО + ОСК	76,1	30	270	15,55	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	79,5	объемное соотношение ОО : ОСК = 2,7 : 1

Расход окислителей зависит от качества исходной ОСК. При обесцвечивании в оптимальных условиях была получена ОРСК светло-коричневого цвета, но в случае пероксида водорода степень очистки составляла 97,25%, а азотной кислоты – 73,01%. Кроме того, при обесцвечивании азотной кислотой выделяется тетраоксид диазота, на улавливание которого требуется дополнительный расход щелочи при обезвреживании отходящих газов. При использовании пероксида водорода побочных продуктов не образуется, поэтому в качестве окислителя предлагается использовать пероксид водорода.

В связи с тем, что для проведения технологических процессов при температуре 270–290°С трудно подобрать конструкционные материалы для реактора, устойчивые к кислотной коррозии, была исследована возможность получения регенерированной СК при более низких температурах в вакууме. Опыты проводили на описанной выше установке. В колбу загружали ОСК или РСК с предыдущей операции, включали мешалку и при перемешивании нагревали до 100–110°С. Затем в течение 30–40 мин загружали отработанный олеум, перемешивали 1–2 ч при температуре 120–130°С и подключали вакуум. Реакционную массу выдерживали 2–6 ч при температуре 120–130°С, затем начинали прикапывать 38%-ный раствор пероксида водорода в течении 2–6 ч.

Отходящие газы улавливали в склянке Дрекслея. Расход пероксида водорода определяли визуально по обесцвечиванию СК. После загрузки окислителя реакционную массу охлаждали, отключали вакуум и анализировали полученные РСК и ОРСК. Результаты опытов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты экспериментов по обесцвечиванию, проведенных при уменьшенном давлении

№	ОСК		ОО		Условия обработки				ОРСК	
	масса, г	ХПК, г O ₂ /л	масса, г	ХПК, г O ₂ /л	объем 38%-ного H ₂ O ₂ , мл	температура, °С	давление, кПа	время, час	цвет	ХПК, г O ₂ /л
1	46,2	40,8	175,2	137	40	120–130	50	2	черный	114,2
					80	120–130	50	6	черный	89
2	46,2	40,8	175,2	80	28,5	115–120	25	6	светло-коричневый	17,2
3	46,2	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	6	светло-коричневый	6,2
4	46,2	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	5	светло-коричневый	7,0
5	46,2	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	4	коричневый	22,6
6	52,6	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	6	светло-коричневый	5,8
7	44,7	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	6	коричневый	30,8
8	35,0	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	6	темно-коричневый	48,4
9	46,2	40,8	175,2	80	57	115–121	49	6	бесцветный	0,11

Данные, представленные в таблице 3, показывают, что оптимальными условиями получения ОРСК являются давление 50 кПа, температура обработки 115–120°С, время обработки 5–6 ч. Соотношение массы ОСК к массе ОО – не более 1 : 3,3. Полученная ОРСК имеет светло-коричневый цвет, ХПК – 6,2 г O₂/л. При увеличении расхода окислителя возможно получение бесцветной серной кислоты. В составе ОРСК содержится более 76% серной кислоты, 2,5–3,0% уксусной кислоты, 3,5–4,0% муравьиной кислоты, не более 0,1% неидентифицированных примесей, остальное – вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований разработана и рекомендуется следующая технология переработки отработанного олеума – отхода производства хлорметанов: в реактор загружают 73–76%-ную ОСК, нагревают до 110°С и принимают отработанный олеум в соотношении по массе не более 1 : 3,3, перемешивают 2 ч при 110–120°С, создают разрежение 50 кПа и обрабатывают при этой температуре и разрежении в течении 5–6 ч 38%-ным раствором пероксида водорода. Получают серную кислоту с массовой долей не

менее 76% улучшенного качества, которая может быть далее использована в производстве. Таким образом, предлагаемая технология получения ОРСК позволяет переработать накопившуюся грязную ОСК в товарный продукт, пригодный для вторичного использования в промышленности.

Список литературы:

1. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. М.: Химиздат, 2007. 297 с.
2. Мухортова Л.И., Константинова Т.Г. // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 04 (54). Ч. 4. С. 79.
3. Эндюськин В.П., Ефремов Ю.Т., Константинова Т.Г., Мухортова Л.И. // Экология и промышленность России. 2018. Т. 32. № 7. С. 53.
4. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть I. СПб: Профессионал, 2002. 662 с.
5. Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Мусина А.М. и др. Экология и промышленность России. 2012. № 1. С. 20.

References:

1. Potekhin V.M., Potekhin V.V. Fundamentals of theory of chemical processes, technology of organic substances and oil refining. M.: Khimizdat, 2007. 297 p. [in Russian].
2. Mukhortova L.I., Konstantinova T.G. // Mezhdunarodnyi nauchno-issledov. zhurnal [International Research Journal]. 2017. No. 04 (54). Part 4. P. 79 [in Russian]. DOI: 10.23670/IRJ.2017.58.101.
3. Endyuskin V.P., Efremov Yu.T., Konstantinova T.G., Mukhortova L.I. // Ecology and Industry of Russia. 2018. V. 32. No. 7. P. 53 [in Russian]. DOI 10.18412/1816-0395-2018-7-50-53.
4. New reference book for chemist and engineer. Raw materials and products of industry of organic and inorganic substances. Part I. SPb.: Professional, 2002. 662 p. [in Russian].
5. Badikova A.D., Kudasheva F.Kh., Musina A.M. et al. // Ecology and Industry of Russia. 2012. No. 1. P. 20 [in Russian]. DOI 10.18412/1816-0395-2012-1-20-22.