

酸渣处理和利用

锦西石油五厂

在热裂化柴油和变压器油酸碱精制过程中,每年产生大量的废酸渣.大量的废酸渣不经处理,排放到山沟里和海滩上,污染了环境.

我厂对于酸渣的处理开展了实验工作,初步掌握了一些规律.工业试验表明:酸渣用蒸解法处理,方法简单易行,效果较好.蒸解所得产物,稀硫酸可作为生产硫酸铵、磷肥的原料;酸渣油可作为燃料油和木材防腐油的基础油;油渣可作为燃料或通过加热缩合成石油焦.

用水浸渍酸渣,将硫酸分离出来制磷肥的办法,是已成熟的经验,我们用于生产上,效果也很好.

酸渣的蒸解

(一) 蒸解方法

1. 酸渣的性质 热裂化柴油和变压器油精制过程中产生的酸渣,粘度高,难分离.酸

渣中含有硫酸、磺化物、硫化物、氮化物、烃类聚合物和油,具有腐蚀性和恶臭.以热裂化柴油酸渣为例,其主要性质如下:

酸渣外观呈黑色粘稠液体,能流动.油、渣、酸难以自然分离.比重为 1.2—1.27,含酸 31.5—34%,含油 32%,含水 24—27%,含渣 7%.

2. 工艺流程、操作方法和物料平衡 酸渣蒸解工艺流程,如图 1 所示.

酸渣从酸渣蛋中用风压送至蒸解罐内(为一立式园筒型锥底容器),注入 15—16% 的温水(40℃ 左右),然后用直接蒸汽加热至 75—80℃,通风搅拌 5—6 分钟,再继续加热至 95—100℃ 左右,停汽保温沉降 2—4 小时,使其分层.最下层黑色稀硫酸自流入酸风压罐,然后再用风压送到稀酸贮罐中.上层酸渣油(油、渣混在一起)自流入风压罐,再用风压送至酸渣油贮罐内.

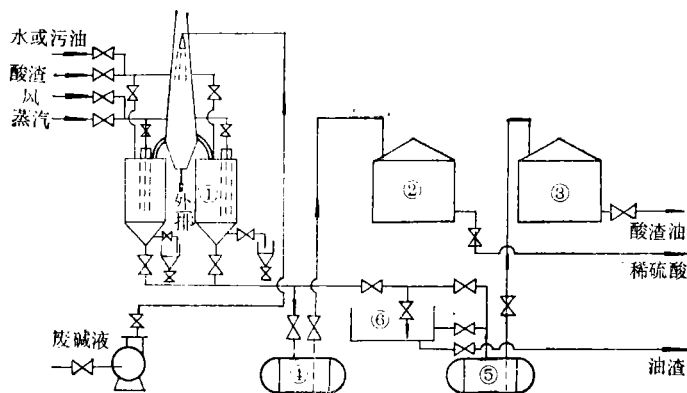


图 1 酸渣蒸解工艺流程图

在蒸解过程中,有大量二氧化硫及三氧化硫气体自蒸解罐内溢出.为防止对大气的污染,在排气烟囱顶部喷入 3% 浓度的废碱液吸收净化.废碱液是循环使用的.净化装置见图 2.

变压器油酸渣较之热裂化柴油酸渣更为粘稠,单独蒸解困难较大.因此,曾将两种酸渣按一定比例调和后,进行蒸解

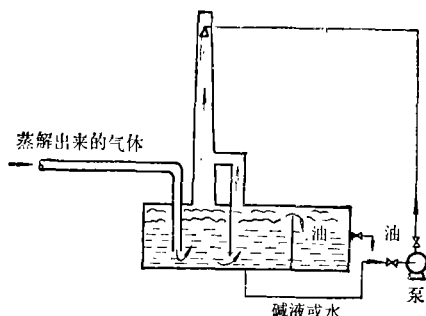


图2 酸渣蒸解气体净化装置示意图

表1 物料平衡

进 方			出 方		
名 称	吨/日次	%	名 称	吨/日次	%
柴油酸渣	10	87.7	黑稀酸	7.3	64.0
加 水	1.4	12.3	酸渣油	4.1	36.0
总 计	11.4	100.0	总 计	11.4	100.0

注：①表中数据是从实际生产试验数据中归纳整理的平均值。

②蒸汽进、出两方假定平衡，忽略不计。

处理，具体物料情况见表1。

遇酸渣过干时，可加10—13%的轻质污水，稀释后再蒸解。其试验数据见表2。

表2 酸渣加油稀释前后对比

酸渣处理量 (吨/次口)	加 油 (%)	酸浓度 (%)	酸渣油 含 酸 (%)	分 层 情 况
8.5	0	42	6.7	油渣分不清。
14	0	40	7	油酸分不清。
14	10.7	45	1	油渣分离较好，油中含渣10%左右。
12	12	44	0.4	油渣分离较好，油中含渣5%左右。
16	10.7	43	0	油中几乎无干渣。
12.5	12	40	0.8	油中几乎无干渣。

3. 影响蒸解效果的因素

(1) 蒸解温度 由表3可以看出，蒸解温度的高低，直接影响蒸解效果。温度过高(>105℃)，缩合氧化反应激烈，易堵塞管路，影响放渣，而且对油、酸质量和收率都不利。温度过低，磺化物分解不好，胶质，沥青质氧化缩合程度小，油中含酸量高，酸的浓度低。因此蒸解温度要适宜。对裂化柴油酸渣而

表3 酸渣蒸解温度对分酸效果的影响

蒸解温度 (℃)	80	87	95	105	110
分酸效果					
油含酸(重%)	4.7	0.73	0.7—0.13	0.2—0.7	1.3
油产率(重%)	33	30	32	33	29
稀酸浓度(重%)	37	34	42—46	42—48	37—41

言，蒸解温度在95—105℃较合适。

(2) 加水量 在酸渣蒸解过程中，注水有利于蒸解和产品分离。但加水量太多，黑稀酸的浓度降低，不利于稀酸的利用。实际加水量以15—20%为宜，见表4。

表4 加水量对酸浓度、分层效果的影响

加水量(%)	0	10	15	20	25
酸浓度(重%)	50	64	45	40	34
分层效果	不好	较好	好	好	最好

(3) 通风搅拌时间 在蒸解过程中，通风搅拌的目的是使水、渣充分混合，保证各部反应温度均匀。通风时间过长，会使氧化缩合严重，在放油过程中出现油渣形成一团团的现象，而且易堵塞管路，不利于分酸。一般通风搅拌5—6分钟就足够了。

(4) 沉降时间 蒸解酸渣的油、渣、酸，是靠比重不同而分层的。沉降时间长有利于分层。一般情况下，沉降1—2小时即可。

(二) 产品的性质和利用

蒸解酸渣所得产品的主要性质如表5。

1. 黑稀酸的利用

(1) 生产化肥——硫铵和磷肥。用稀酸与我厂尿素脱蜡车间排出的废尿素水反应，生产硫铵。

兴城县双树公社磷肥厂，曾用我厂回收的黑稀酸，生产出符合国家二级标准的磷肥，肥效很好。

(2) 生产活性白土。锦西县孤竹营子公社白土厂，以膨润土为原料，用我厂黑稀酸在100℃酸化4小时，制得合格的活性土。该活性土的活性度达220，脱色率在98%以上。

2. 酸渣油的利用

(1) 作防腐油的基础油。将酸渣油与污

表 5 产品的主要性质

产 品 \ 主要性质	比 重 (D_{4}^{20})	含 酸 (%)	外 观	开口闪点 ($^{\circ}\text{C}$)	60 $^{\circ}\text{C}$ 恩氏粘度 ($^{\circ}\text{E}$)	含 水 (重%)
黑 稀 酸	1.33—1.36	40—45	黑 色	116	9.6	0.8—5.0
酸 渣 油	0.94—0.95	0.5—1.5	黑绿色			
油 渣	1.1 左右	0.82	黑色粘稠态			

油(柴油馏分)按 3:1 (重量)调和后,质量符合木材防腐油标准。

双羊店炸杆厂用我厂的酸渣油作为防腐油的基础油,其产品符合国家标准二级产品的要求。它比煤焦油的粘度低,干得快,好用。生产的枕木、线杆等产品在使用过程中,质量良好。

(2) 生产皮带油酸渣油与松香等原料调配,可生产出较好的皮带油。

(3) 作燃料。可作为砖厂的引火燃料,将酸渣油与煤粉掺混在一起燃烧,烧成的砖质量良好。

油渣可直接作燃料用,但油渣在天热时发粘不便运输,此时可将油渣在氧化釜内通风氧化缩合,制成低含酸量($<3\%$)的油焦,再作烧砖用的燃料。

(三) 设备的腐蚀问题

在酸渣蒸解过程中,发现蒸解罐下部、酸管线、阀门和排气烟囱等处腐蚀严重。如蒸解罐顶留出口与烟囱联结处的钢板,腐蚀得象蜘蛛网一样。蒸解罐下部原厚约 8 毫米,经过 18 个月的蒸解操作后,只剩下 2—3 毫米厚,而且出现许多小孔,到处漏酸。因此,在此装置中采取适当的防腐措施是必要的。我们已在蒸解罐内搞了辉绿岩等防腐衬里,以维持长期生产。

酸 渣 制 磷 肥

由于酸渣蒸解过程对设备产生严重的腐蚀,加之变压器油酸渣经蒸解,生成相当数量的干渣难于处理,我厂又在学习兄弟单位经验的基础上,与兴城县双树磷肥厂合作,进行了用水浸渍酸渣,将分离出来的硫酸再用来

制磷肥的试验。目前,已正式用于磷肥生产,简要情况介绍如下。

(一) 方法的简述

酸渣加水后,因硫酸与水发生放热反应,而使渣、水混合物温度上升,在稍加外热的条件下进行沉降分离,硫酸即可与油分开——硫酸沉在底部,油浮在上面。获得的稀硫酸,经沉降去油就可用于磷肥的生产。

酸渣的处理程序如下:

1. 注水 将新排出的酸渣按 渣:水 = 1:0.8—1 的比例注水,边注水边搅拌,温度也随之上升。加水后酸渣温度的变化与原始温度有关,酸渣原始温度在 25—40 $^{\circ}\text{C}$,加水后酸渣温度达 60—70 $^{\circ}\text{C}$,有时高达 70—90 $^{\circ}\text{C}$ 。

2. 加热 温度达 95—100 $^{\circ}\text{C}$ 时,分离情况良好。但加水后温度多在 60—80 $^{\circ}\text{C}$ 左右,达不到上述要求,所以尚需稍加外热补充。

3. 冷却 达到分离温度后,保温半小时撤火,静置三小时,分为上、下两层,上层是油,下层是酸。

4. 分离 从槽底阀将酸放出,再经沉降去油,就可使用。

用上述方法取得的废酸制磷肥的过程,与用新酸制磷肥基本上是相同的。

(二) 消耗指标和产品质量

每吨混合酸(裂化柴油与变压器油酸渣)大约可产 50% 稀硫酸 0.3 吨左右。再加入含 P_2O_5 20% 左右的磷矿粉 1—1.2 吨,可制得含有效磷 9—10% 的磷肥,其游离酸含量约为 5—6% 左右。初步估计,磷矿粉中全磷转化为速效磷的转化率,可达 80% 左右。

稀酸中尚含有微量的油,对磷肥的肥效有何影响,今后尚需深入研究。