

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕРКАПТИДНОЙ СЕРЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКАХ

ВНИИ углевородного сырья, Казань

С целью дезодорации сернисто-щелочных стоков (СЩС) и последующего использования их в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) разработан процесс демеркаптанизации. Сущность процесса заключается в селективном гетерогенно-каталитическом окислении кислородом воздуха меркаптидной серы, придающей СЩС устойчивый и неприятный запах. Необходимым условием проведения дезодорации СЩС является своевременное прекращение процесса окисления, ведущего далее к нежелательному расходованию содержащейся в стоках ценной для ЦБП сульфидной серы. Трудность аналитического контроля процесса демеркаптанизации СЩС заключается в необходимости определения в окисленных стоках небольших концентраций остаточной меркаптидной серы ($\sim 0,001$ % масс. и менее) в присутствии 1000-кратного избытка неорганической сульфидной серы.

Для оценки пригодности существующих методик анализа были приготовлены и проанализированы модельные смеси сульфида и меркаптида натрия, которые готовили смешением растворов сульфида и этилмеркаптана натрия известной концентрации, определяемой потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985—78. Концентрация компонентов в смеси рассчитывалась с учетом разбавления.

Проведенные на модельных смесях испытания известных методик определения меркаптидной серы в смеси с сульфидной [1—2] показали их непригодность для аналитического контроля за процессом демеркаптанизации (дезодорации) СЩС. Метод прямого потенциометрического определения меркаптидной серы в СЩС [1] является неприемлемым из-за мешающего влияния избытка сульфидной серы. Как видно из табл. 1, эта методика может быть использована для анализа лишь таких растворов, в которых соотношение концентраций сульфидной серы к меркаптидной не превышает 1:1.

Методика [2], основанная на подкислении анализируемых СЩС до pH 5 и последующей отдувке сероводорода и меркаптанов из подкисленных стоков через кислый раствор хлористого кадмия и суспензию карбоната кадмия, длительна (> 2 ч), так как допускает проведение продувки газом со скоростью не более 20 л/ч. Кроме того, из-за недостаточно высокой сероёмкости и селективности указанных поглощительных растворов наблюдается незначительный проскок сероводорода в склянку с щелочным раствором карбоната кадмия, что приводит к завышению данных по содержанию остаточной меркаптидной серы в дезодорированных стоках.

Сущность разработанной методики заключается в экстракции меркаптанов и части сероводорода органическим растворителем из нейтрализованных до pH 7 стоков, последую-

щей отдувке сернистых соединений из нагретого органического растворителя инертным газом и селективному поглощению их 5 %-ным раствором карбоната натрия и 10 %-ным раствором NaOH. В качестве органического растворителя были испытаны изооктан, бензол, додекан и н-трибутилфосфат (н-ТБФ). Эксперименты показали, что

Таблица 1. Влияние соотношения концентраций сульфидной и меркаптидной серы на точность потенциометрического определения меркаптидной серы в щелочном растворе

Взято, % масс.		$\frac{[S_{Na_2S}]}{[S_{RNa}]}$	Найдено S_{RNa} , % масс.	Отн. ошибка
S_{Na_2S}	S_{RNa}			
0,0305	0,0262	1:1	0,0276	5,3
0,2266	0,1154	2:1	0,1230	6,6
0,1508	0,0395	4:1	0,0441	11,7
0,1315	0,0112	11:1	0,0143	27,6
0,2120	0,0067	30:1	0,012	86,3

этилмеркаптан извлекается из нейтрализованного раствора СЩС изооктаном на 70, бензолом — на 83, а н-ТБФ — на 95 % отн. Таким образом, из испытанных экстрагентов наиболее эффективным оказался н-ТБФ, который, кроме того, является нетоксичным и практически нелетучим соединением, широко используемым в промышленности в качестве абсорбента для очистки природного газа от сернистых соединений (H_2S , COS, RSH) — процесс «Экстасольван» и др. [3, 4, 5]. Для анализа состава сернистых соединений, абсорбированных из природного газа н-ТБФ, авторами работы [5] был использован метод отдувки сернистых соединений из н-ТБФ инертным газом при 110 °С. Поглощение сероводорода и меркаптанов в этой работе производилось подкисленным и щелочным растворами хлористого кадмия соответственно. В настоящей работе для поглощения отдуваемых из н-ТБФ сероводорода и меркаптанов были использованы водные растворы карбоната натрия и гидроксида натрия. Использование раствора соды, обладающего большей сероёмкостью к сероводороду по сравнению с подкисленным раствором хлористого кадмия, позволило проводить отдувку меркаптанов и сероводорода из ТБФ при более высокой скорости пропускания инертного газа (до 10 л/мин вместо 0,033—0,16 л/мин [5] при использовании хлористого кадмия). Это, в свою очередь, позволило сократить продолжительность стадии отдувки до 20—25 мин и снизить температуру нагрева н-ТБФ со 110 до 70—80 °С. Степень извлечения этилмеркаптана из модельного раствора в этих

Таблица 2. Результаты статистической обработки экспериментальных данных по определению меркаптидной серы в модельных смесях ($n=5$)

Введено, % масс.		$\frac{[S_{Na_2S}]}{[S_{RSNa}]}$	Найдено $\bar{x} = \frac{\sum x_i^2}{n}$, % масс.	s_r
S_{Na_2S}	S_{RSNa}			
4,00	$4,00 \cdot 10^{-4}$	10 000	$(3,90 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$	$0,04 \cdot 10^{-4}$
2,70	$9,00 \cdot 10^{-4}$	3 000	$(8,84 \pm 0,34) \cdot 10^{-4}$	$0,03 \cdot 10^{-4}$

условиях составила 90—95 % отн. Подкисление анализируемой пробы СШС проводили до рН 7. При этом значении рН меркаптиты полностью гидролизуются в меркаптаны, а сульфиды — в гидросульфид-ионы и молекулярно-растворенный сероводород в соотношении, равном 1 : 1 [6].

Ход анализа. Для удаления образующихся в процессе дезодорации дисульфидов, мешающих определению меркаптидной серы, 100 см³ анализируемых стоков последовательно обрабатывают двумя порциями гексана по 20—25 см³. Из водно-щелочного слоя раствора в зависимости от предполагаемого содержания в стоках меркаптидной серы отбирают от 10 до 100 см³ стоков и помещают в четырехгорлую плоскодонную колбу, снабженную газоподводящей и газоотводящей трубками, стеклянным и хлорсеребряным электродами для замера рН и капельной воронкой с разбавленной (1 : 2) соляной кислотой. Туда же приливают 30—40 см³ *n*-трибутилфосфата, включают подачу инертного газа со скоростью ~0,2 л/мин и через 5 мин начинают нейтрализацию, прикапывая по каплям разбавленную соляную кислоту при слабом перемешивании содержимого колбы на магнитной мешалке. Во избежание потерь меркаптанов вследствие перегрева раствора за счет тепла реакции нейтрализации, колбу ставят в баню с охлаждающей смесью из льда и соли. При рН 7 прекращают прикапывание соляной кислоты и отделяют *n*-ТБФ от нейтрализованного раствора стоков в делительной воронке. Стоки повторно экстрагируют двумя свежими порциями *n*-ТБФ. Трибутилфосфатные экстракты сливают в склянку Дрекселя, последовательно соединенную с четырьмя другими, содержащими по 50—60 см³ 5 %-ного водного раствора карбоната натрия (первые две), смоченную водой свинцово-ацетатную бумагу (третья, контрольная) и 40 мл 10 %-ного водного раствора едкого натра в смеси с 1 мл глицерина (четвертая). К выходному отверстию последней склянки подсоединяют газовый счетчик или реометр для измерения скорости пропускания отдувочного газа. Отдувку сероводорода и меркаптанов из *n*-ТБФ ведут инертным газом со скоростью до 10 л/мин; первые 3—4 мин — при охлаждении

экстракта водой со льдом, следующие 2—3 мин — без охлаждения, а последующие 10 мин при нагревании на водяной бане (70—80 °С). В случае проскока сероводорода через соляной раствор, о чем судят по почернению свинцово-ацетатной бумаги, обработанный раствор карбоната натрия заменяют на свежий. По окончании отдувки щелочной поглотительный раствор анализируют на содержание меркаптидной серы потенциометрическим титрованием (ГОСТ 22985—78). В табл. 2 приведены результаты статистической обработки [7] экспериментальных данных по определению меркаптидной серы в присутствии 1000-кратного избытка сульфидной серы в модельных смесях. Как видно из табл. 2, данная методика позволяет определять малые концентрации меркаптидной серы в присутствии 1000-кратного избытка сульфидной серы и обладает достаточно высокой чувствительностью и удовлетворительной точностью. Время анализа 60 мин.

Методика пригодна для анализа малых концентраций меркаптидной серы в СШС производства сжиженных газов, содержащих низшие меркаптиты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Методическое руководство по анализу сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. — М.: Химия, 1977. — 594 с.
2. Турья Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448 с.
3. Очистка технологических газов / Под ред. Т. А. Семеновой, И. Л. Лейтеса. — М.: Химия, 1977. — 329 с.
4. Турья Ю. Ю., Пехота Ф. Н., Сурков Ю. Б. и др. Переработка газа и газового конденсата. 1975. № 10. С. 5—11.
5. Пехота Ф. Н., Журов Ю. А., Назарко В. М. Там же. 1975. № 11. С. 9—15.
6. Алферова Л. А., Титова Г. А. / Бумажная промышленность. 1966. № 10. С. 5—7.
7. Фенкел Р. В., Уэст Т. С. / ЖАХ. 1971. Т. 26. № 5. С. 1021—1023.