

- В. Маляренко. – X: “Видавництво САГА”, 2008. – 320 с. 10. Рамм В.М. Абсорбция газов. Изд. 2-е, переработ. и доп. / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с. 11. V. Yavorskyi. Principals for the creation of effective and economically sound treating processes of industrial emissions with sulfur oxide low content/ V. Yavorskyi, A. Helesh, I. Yavorskyi // Chemistry & chemical technology. – 2013. – V.7, №2. – in press. 12. Дослідження очищення газів з низьким вмістом сірки(IV) оксиду водними розчинами заліза сульфатів. / В.Т. Яворський [та ін.] // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2006. – №553. – С. 55–59. 13. Двохстадійна схема очищення викидних газів сульфатнокислотного виробництва: Збірник матеріалів конференції IV Наук-техн. конф. з технолог. неорг. речовин / Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 350–351. 14. Малин К. М. Справочник сернокислотчика / К. М. Малин – М. : Химия, 1971. – 744 с. 15. Швыдкий В.С. Очистка газов: справочное издание / В.С. Швыдкий, М.Г. Ладыгичев. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 640 с. 16. Лавриненко А.А. Гидродинамика и массообмен в скрубберной камере с S-образными разбрызгивателями: автореф. дис. ... канд. техн. наук 05.17.08 / А.А. Лавриненко. – Львов, 1989. – 20 с. 17. Кузнецов И.Е., Оборудование для санитарной очистки газов: Справочник. / И.Е. Кузнецов, К.И. Шмат, С.И. Кузнецов – К.: Техника, 1989. – 304 с. 18. Пажу Д. Г. Основы техники распыливания жидкостей / Д. Г.Пажу, В.С. Галустанов. – М.: Химия, 1984. – 256 с. 19. До питання про вибір масообмінного апарату для каталітичного рідкофазного окислення кисневмісних газів від сірки (IV) оксиду / В.Т. Яворський [та ін.] // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2004. – 516. – С. 3–6. 20. Васильев Б.Т. Технология серной кислоты / Б.Т. Васильев, М.И. Отвагина. – М.: Химия, 1985.

УДК 661.248

В.Т.Яворський, А.В.Слюзар

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ХІНГІДРОННИЙ МЕТОД ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ. ВЛАСТИВОСТІ ПОГЛИНАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ.

© Яворський В.Т., Слюзар А.В., 2013

Оцінено розчинність компонентів у хінгидронних поглинальних розчинах. Досліджено вплив концентрацій хінгидрону, натрію карбонату, тиосульфату і гідрогенкарбонату на властивості поглинальних розчинів. Рекомендовано оптимальні склади розчинів.

Ключові слова: хінгидронний розчин, компоненти, взаємна розчинність, властивості.

In this article the solubility of components in quinhydron absorbing solutions was studied. The effect of concentration quinhydron, sodium carbonate, thiosulphate and bicarbonate on absorptive properties of solutions was investigated. Optimal solutions are recommended.

Key words: quinhydron solution, components, mutual solubility, properties.

Постановка проблеми. Основними характеристиками хінгидронного поглинального розчину, які забезпечують його високі експлуатаційні властивості на всіх стадіях газоочисного процесу, є: велика поглинальна здатність за сірководнем; оптимальний вміст каталізатора; термічна стійкість у межах температур 283–323 К; низькі густина, в'язкість і поверхневий натяг розчину, що мають вплив на масообмінні процеси; оптимальні значення рН і окисно-відновного потенціалу (ОВП), що забезпечують одержання продукту з високою селективністю, легкість утилізації. Крім того,

поглинальні розчини повинні мати певну універсальність – ефективно очищати гази різної природи (вентиляційні, природні, коксові, піролізні тощо) за різних навантажень за газом і сірководнем та технологічних умов. Це вимагає уточнення технологічного режиму, здійснення додаткових операцій регенерації розчинів, а здебільшого, застосування розчинів з підвищеним вмістом реагентів [1–2].

Більшість перерахованих характеристик розчинів залежить від концентрації окремих реагентів. Так, для підвищення їх поглинальної здатності в умовах очищення технологічних газів необхідно збільшувати концентрацію натрію карбонату. З метою збільшення виходу полімерної модифікації сірки під час перероблення відхідних розчинів варто використовувати розчини з високою концентрацією натрію тіосульфату (≥ 350 кг/м³) [3]. Однак збільшення концентрацій цих компонентів може негативно впливати на масообмінні процеси, зумовити кристалізацію солей, що призведе до забивання масообмінної апаратури, комунікацій тощо. Крім того, зміна концентрацій компонентів і технологічних умов буде змінювати фізико-хімічні та інші властивості хінгідронного розчину, що впливатиме на показники процесу та вихід продуктів очищення.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. Термічну стійкість хінгідронного поглинального розчину досліджували в роботі [2]. Встановлено, що поглинальний розчин є стійким розчином в інтервалі температур 250–393 К.

У роботі [4] досліджено вплив зміни концентрацій Na₂CO₃ (в межах 10...60 г/дм³) і Na₂S₂O₃ (120–300 г/дм³) на фізико-хімічні властивості хінгідронних поглинальних розчинів. Ці дослідження, переважно, були спрямовані на оцінку зміни коефіцієнтів дифузії газів та розрахункових коефіцієнтів масовіддачі для вибору типу масообмінної апаратури. Водночас відсутні дані про межі взаємної розчинності компонентів, вплив зміни концентрацій на такі властивості поглинального розчину як рН, поверхневий натяг та окисно-відновний потенціал. Не вивчено вплив концентрацій інших можливих компонентів розчину.

Хінгідронний поглинальний розчин – це складна багатокомпонентна система, яка містить продукт олігомеризації хінгідрону в содовому розчині – “хінгідронна смола”, іони солей (Na₂CO₃, Na₂S₂O₃, NaHCO₃) та сірководень (S²⁻, HS⁻, H₂S) у різних співвідношеннях концентрацій [1]. Щодо взаємної розчинності цих компонентів у хінгідронних розчинах, то в літературі є дані про розчинність в дво- і трикомпонентних системах, тобто часткові випадки. Так, за температури 293 К розчинність у воді окремих компонентів - Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂S₂O₃ становить, г/100г розчину: 17,7; 8,8; 41,2, відповідно [5]. У трикомпонентних системах розчинність окремих компонентів зменшується і в системі Na₂CO₃–Na₂S₂O₃–H₂O за 298 К становить, відповідно, % мас.: 10,00 і 33,75 або 16,74 і 30,74 [6], а в системі Na₂CO₃–NaHCO₃–H₂O – 10,0 і 3,9 або 6,1 і 4,9 [5]. Вивчено взаємну розчинність содових компонентів в складніших системах, наприклад Na₂CO₃–NaHCO₃–Na₂SO₄–H₂O [5]. Рівноважні концентрації компонентів становлять, % мас.: 7,48 - 3,47 - 11,95 - 77,10. Як видно, у присутності натрію сульфату розчинність солей (Na₂CO₃ і NaHCO₃) закономірно зменшується. Очевидно, це буде спостерігатись і у випадку натрію тіосульфату.

Метою роботи є оцінка взаємної розчинності компонентів та дослідження їх впливу на фізико-хімічні та окисно-відновні властивості хінгідронного розчину.

Методики проведення досліджень і аналізів. Для оцінки меж розчинності компонентів у досліджуваній системі готували серії розчинів заданого складу, в яких змінювали концентрації (г/дм³): хінгідрону в межах 0–15, NaHCO₃ – 0–50, Na₂S₂O₃ – 200–500, Na₂CO₃ -10–100. Використовували реактиви класифікації “чда”. Розчин з вмістом (тут і в подальшому г/дм³): хінгідрону 5, натрію гідрогенкарбонату 10, натрію тіосульфату 350 і натрію карбонату 40 для спрощення класифікації позначали, відповідно, як 5-10-350-40.

Спочатку у дистильованій воді розчиняли наважки натрію карбонату і хінгідрону до повного їх розчинення, а потім добавляли всі інші компоненти. Приготовлені розчини періодично перемішували і візуально спостерігали за розчинністю компонентів.

Дослідження впливу концентрацій натрію карбонату, натрію тіосульфату, натрію гідрогенкарбонату, хінгідрону на кінематичну в'язкість, густину, поверхневий натяг, рН і ОВП розчину здійснювали за стандартними методиками. Значення рН визначали за допомогою рН-метра рН-673.М, окисно-відновний потенціал - потенціостату ПИ-50-1-1, вплив концентрації компонентів на поверхневий натяг розчину - методом "відриву кільця".

Результати досліджень і їх обговорення. Як показали наші спостереження, в хінгідронному розчині розчинення компонентів (NaHCO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) відбувається повільно, підвищення температури, як і очікувалось, інтенсифікує процеси.

Максимальною концентрацією натрію карбонату в розчині з концентраціями хінгідрону - 5, натрію гідрогенкарбонату - 10 і натрію тіосульфату в межах 250–500, за якої відсутня тверда фаза, можна вважати 70. Збільшення концентрації натрію гідрогенкарбонату від 10 до 30 у цій системі призводить до появи нерозчинної фази. Для забезпечення розчинності обидві соди за вмістом повинні бути антагоністами, під час збільшення вмісту однієї необхідно зменшувати вміст іншої. Як показали наші дослідження, для розчину з концентрацією натрію тіосульфату 350 співвідношення вмісту натрію гідрогенкарбонату до натрію карбонату може бути 10 до 40 або 20 до 10. Збільшення концентрації хінгідрону (як окисника) в поглинальному розчині може підвищувати швидкість окиснення сірководню, але одночасно збільшуватимуться його втрати з відпрацьованим розчином і собівартість очищення. Як показали дослідження, збільшення концентрації хінгідрону від 5–10 до 15 в цій системі також призводить до появи нерозчинної фази.

Згідно з даними літератури [1–2], вміст хімічних компонентів карбонатних поглинальних розчинів подібних методів очищення (арсено-содового, Такахакс, Стредфорд та інших) може коливатись в значних межах, а максимальні їх концентрації такі: каталізатора до 10, соди до 70, а баластних солей - до 400 г/дм^3 . За концентраціями каталізатора і баластних солей наші рекомендації збігаються з наявними у літературі. Щодо натрію карбонату, то такі його концентрації, очевидно, можуть використовуватись тільки в процесах з низьким вмістом баластних солей.

Аналіз вибраних меж концентрацій компонентів показує, що основний вплив на властивості поглинальних розчинів, які зв'язані з швидкістю масообмінних процесів, здійснюватимуть концентрації натрію карбонату і натрію тіосульфату. Результати досліджень впливу концентрацій цих компонентів на густину і в'язкість розчинів за різних температур та значення рН, ОВП і поверхневий натяг зведено в таблицю. У всіх поглинальних розчинах був однаковий вміст хінгідрону – 5 г/дм^3 , натрію гідрогенкарбонату - 10 г/дм^3 і різні концентрації натрію карбонату і тіосульфату.

Результати досліджень впливу концентрацій компонентів і температури на властивості поглинальних розчинів

№	Концентрації компонентів, кг/м^3		Густина, кг/м^3			Кінематична в'язкість, $\text{м}^2/\text{с} \times 10^6$			рН	Поверхневий натяг, Дж/м^2	ОВП, мВ
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3	293К	303К	313К	293К	303К	313К			
1	250	10	1140	1134	1128	1,51	1,33	1,08	8,24	0,0551	-0,179
2		40	1159	1153	1148	1,67	1,43	1,22	9,21	0,0536	-0,231
3		70	1182	1178	1171	1,93	1,57	1,28	9,36	0,0512	-0,245
4	300	10	1156	1153	1147	1,61	1,36	1,09	8,31	0,0542	-0,193
5		40	1181	1174	1167	1,79	1,49	1,33	9,26	0,0524	-0,239
6		70	1201	1206	1200	2,12	1,71	1,37	9,34	0,0505	-0,266
7	350	10	1180	1172	1166	1,75	1,45	1,18	8,17	0,0575	-0,203
8		40	1201	1196	1192	1,95	1,58	1,31	9,25	0,0556	-0,256
9		70	1223	1218	1212	2,26	1,81	1,50	9,41	0,0548	-0,289
10	400	10	1204	1198	1193	1,92	1,56	1,32	8,30	0,0538	-0,236
11		40	1225	1219	1213	2,20	1,74	1,46	9,20	0,0523	-0,281
12		70	1245	1238	1233	2,44	1,96	1,58	9,39	0,0506	-0,304

Щодо в'язкості та густини розчинів, то результати досліджень повністю підтверджують закономірності, одержані нами раніше [4]. Збільшення концентрацій натрію тіосульфату та карбонату в поглинальному розчині призводить до планомірного зростання його в'язкості та густини, а підвищення температури приводить до їх зменшення. Так, значення густин розчину у межах досліджуваних концентрацій прямолінійно зростає в межах від 1140 до 1245 кг/м³. Однак за високих концентрації натрію тіосульфату (400–500 г/дм³) спостерігалось різке підвищення в'язкості. Так, для розчину 5-10-250-40 в'язкість дорівнює $1,67 \times 10^{-6}$, для 5-10-400-40 – $2,2 \times 10^{-6}$ м²/с, а для розчину 5-10-500-40 (в табл. не показано) – $3,5 \times 10^{-6}$ м²/с. Приріст в'язкості від збільшення концентрації натрію тіосульфату від 250 до 400 г/дм³ становить майже 32%, а від 250 до 500 – практично 100 %. Очевидно, що підвищення концентрації натрію тіосульфату у розчині більше ніж 400 г/дм³ негативно впливатиме на швидкість сорбції компонентів газу і, відповідно, на ступінь його очищення.

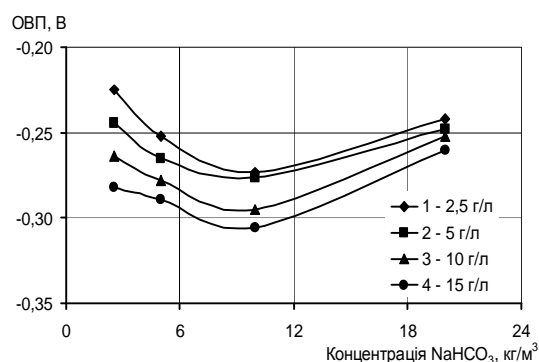
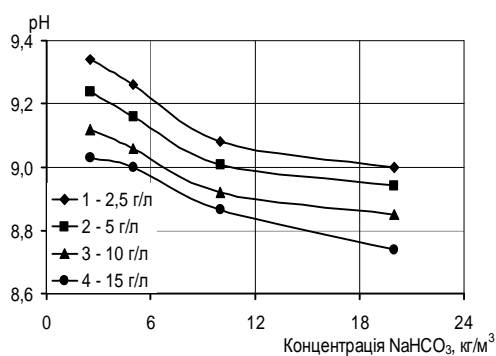
Значення рН поглинальних розчинів перебуває в межах 8,2–9,5 і зростає з підвищенням концентрації натрію карбонату. Очевидно, використання висококонцентрованих за натрію карбонатом розчинів (50 кг/м³ і більше) не є виправданим, оскільки, як відомо, за високих рН зменшуватиметься селективність окиснення гідрогенсульфіду до сульфуру. Збільшення концентрації натрію тіосульфату в розчині на значення рН практично не впливає. Так, для розчинів 5-10-С(Na₂S₂O₃)-70 в межах досліджуваних концентрацій натрію тіосульфату 250–400 г/дм³ рН дорівнює 9,36–9,41. Результати досліджень впливу натрію гідрогенкарбонату і хінгідрону на рН розчинів з вмістом натрію карбонату 40 і натрію тіосульфату 350 г/дм³ наведені на рисунках.

Отже, заміною частини натрію карбонату на натрію гідрогенкарбонат можна зменшити значення рН, але це призведе до зниження поглинальної здатності розчинів за сірководнем. Очевидно, що концентрації натрію гідрогенкарбонату ≥ 10 і хінгідрону ≥ 5 г/дм³ у такому розчині забезпечать невисоке значення рН ≤ 9 , за якого досягатиметься висока селективність окиснення гідрогенсульфіду до сульфуру.

Селективність окиснення до сульфуру, як відомо, залежить також і від окисно-відновного потенціалу. Чим він більший в абсолютному значенні, тим менша селективність. Як показали результати досліджень, ОВП поглинальних розчинів приймає значення в межах мінус 0,180... мінус 0,305 В (х.с.е.) (табл.). Спостерігається його зростання (у від'ємний бік) з підвищенням концентрації натрію карбонату, натрію тіосульфату та хінгідрону. Розчин набуває все більше окисних властивостей. На кривих впливу концентрації натрію гідрогенкарбонату на ОВП є екстремуми за значення 10 кг/м³ (рис.). Очевидно, за малих концентрацій гідрогенкарбонату це пов'язано з його впливом на рН, а далі ще й на співвідношення концентрацій окисної (хінонної) і відновної (гідрохінонної) форм каталізатора, як це видно з рівняння

$$E_{298} = E_0 - 0.05912 \cdot \text{pH} + 0.02956 \cdot \lg \frac{C_{\text{ок.ф.}}}{C_{\text{від.ф.}}},$$

де E_0 – нормальний потенціал хінгідрону, В, $E_0 = -0,699$ В (н.в.е); $C_{\text{ок.ф.}}$ і $C_{\text{від.ф.}}$ – концентрації окисної і відновної форм хінгідронного каталізатора, г/екв.



Вплив концентрації натрію гідрогенкарбонату на значення рН та ОВП розчину за різних концентрацій хінгідрону, г/дм³: 1 - 2,5; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 15

Висновки. Концентрації компонентів хінгідронних поглинальних розчинів, за яких відсутня кристалізація компонентів та досягатимуться оптимальні фізико-хімічні та окисно-відновні властивості у масообмінних і регенераційних процесах, можна вибирати в межах, г/дм³: натрію тіосульфату 200–400, натрію карбонату 10–40, хінгідрону 2–10 і натрію гідрогенкарбонату 20–10. Вибір тих чи інших рекомендованих концентрацій, переважно, буде визначатись типом газу, вмістом в ньому сірководню, бажаним продуктом очищення та необхідними швидкостями процесів на стадіях хемосорбції газу і регенерації розчину.

1. Яворський Віктор. *Технологія сірки і сульфатної кислоти: Підручник.* – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2010. – 404 с. 2. Калимон Я.А. *Теоретичні основи і технології очищення газів і рідин від сульфідної сірки: Автореф. дис... д-ра техн.наук: 05.17.01.* – Львів, 1999. – 32 с. 3. Калимон Я.А., Знак З.О., Позняк І.В. *Одержання полімерної сірки із відхідних тіосульфатних розчинів очищення газів від сірководню хінонними методами.// Вопросы химии и химической технологии.* – 2005. – № 5. – С. 53–57. 4. Яворський В.Т., Слюзар А.В, Калимон Я.А. *Вплив концентрацій реагентів на поглинальні властивості хінгідронного розчину очищення газів від сірководню // Хімічна промисловість України, Київ, 2011, №1.– С. 12–17.* 5. *Справочник химика.Т.3.* – М; Л. – Химия,1965. – С.1008. 6. Семенова В.И., Яворский В. Т., Калымон Я.А. *Исследование растворимости в системе Na₂S₂O₃-Na₂CO₃-H₂O и кристаллизационный метод разделения поглотительного раствора при очистке газов от сероводорода хингидронным методом //Журнал прикладной химии, Москва, 1981. Т. 54, № 5. – С. 1011–1017.*