

**ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО  
ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛЫХ  
КОМПОНЕНТОВ КОКСОВОГО ГАЗА  
РАСТВОРОМ МОНОЭТАНОЛАМИНА**

**CHARACTERISTICS OF MUTUAL  
ABSORPTION OF ACID GAS  
COMPONENTS FROM COKE OVEN GAS  
BY MONOETHANOLAMINE SOLUTION**

© 2014 Банников Л.П., к.т.н.,  
Костенко А.В., Нестеренко С.В., к.т.н.  
(ГП «УХИИ»),  
Панасенко В.А., д.т.н., проф. (НИОХИМ)

Bannikov L.P., PhD in technical sciences,  
Kostenko A.V.,  
Nesterenko S.V., PhD in technical sciences  
(SE "UKHIN"),  
Panasenko V.A., Doctor of Technical Sciences  
(NIOCHIM)

*Отличительной особенностью моноэтаноламинового способа очистки коксового газа является практически полное поглощение  $CO_2$  в присутствии сероводорода и цианистого водорода. Данные по равновесному составу раствора моноэтанолamina в условиях очистки коксового газа имеются только в виде системы ионных равновесий, которые требуют применения дорогостоящих компьютерных программ. Предложена упрощенная модель расчета концентраций кислых компонентов коксового газа в растворе моноэтанолamina, приведены расчетные данные в диапазоне работы отечественных установок.*

*A special characteristic of monoethanolamine coke oven gas purification process is almost complete absorption of  $CO_2$  in the presence of hydrogen sulfide and hydrogen cyanide. Data on the composition of the equilibrium solution of monoethanolamine in a coke oven gas desulphurization process are available only in the form of ionic equilibria, which require the use of expensive computer programs. A simple model has been created for simulation of acid gas concentration in monoethanolamine solution. The results of simulation have been given in diapason of exploitation data of national plants.*

Ключевые слова: моноэтаноламиновая очистка, сероводород, цианистый водород, равновесные концентрации.

Keywords: monoethanolamine coke oven gas purification, hydrogen sulfide, hydrogen cyanide, equilibrium concentrations.

\*\*\*\*\*

**А**минная очистка коксового газа на отечественных коксохимических предприятиях насчитывает четыре действующих и одну строящуюся установку, и, таким образом, становится доминирующим способом очистки от сероводорода. Ранее на отечественных предприятиях наибольшее распространение имели вакуум-карбонатный (ВК) и мышьяково-содовый (МС) способы. В отличие от поглотительных растворов ВК и МС способов, раствор моноэтанолamina (МЭА) поглощает сероводород совместно с углекислым газом, что заставляет учитывать влияние взаимодействия кислых компонентов ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$ ) в процесс абсорбции.

В отечественной и зарубежной литературе имеются многочисленные сведения о зависимостях равновесного давления паров  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  над растворами МЭА, в достаточном объеме собранные в [1, 2]. Следует отметить, что область применимости табличных и графических данных не соответствует соотношению между содержанием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , концентрацией МЭА и температурой, которые устанавливаются при очистке коксового газа.

Поскольку технология МЭА очистки первоначально разрабатывалась для очистки природных и нефтяных газов, данные по давлению паров цианистого водорода над растворами МЭА практически не оценивались (в нефтегазовых технологиях  $\text{HCN}$  в очищаемых газах отсутствует). В продуктах газификации применяется предварительное каталитическое удаление  $\text{HCN}$  совместно с  $\text{COS}$ . За рубежом моноэтаноламинную очистку коксового газа вытеснил аммиачный способ.

Для процесса МЭА очистки коксового газа количество поглощенного и десорбируемого цианистого водорода играет определяющую роль при формировании величины расходного коэффициента реагента (кг МЭА/1000  $\text{m}^3$  газа). Поэтому точный расчет поглощенного  $\text{HCN}$  по надежным данным имеет большое значение для планирования расхода МЭА. Кроме того, результаты расчета равновесия системы «кислые газы – раствор МЭА» поз-

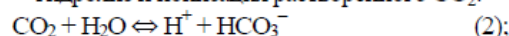
воляют сравнить фактическую степень очистки газа с теоретической и оценить возможность селективного извлечения  $\text{H}_2\text{S}$ .

Принципиальные реакции абсорбции диоксида углерода в системе МЭА –  $\text{CO}_2$  описываются следующей системой уравнений [3, 4, 5]:

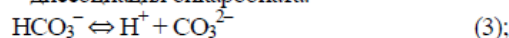
– ионизация воды:



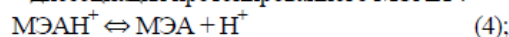
– гидролиз и ионизация растворенного  $\text{CO}_2$ :



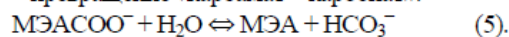
– диссоциация бикарбоната:



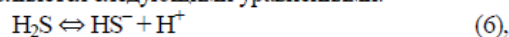
– диссоциация протонированного МЭАН<sup>+</sup>:



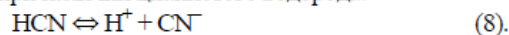
– превращение «карбамат – карбонат»:



При наличии в системе сероводорода, она дополняется следующими уравнениями:



а при наличии цианистого водорода:



Константы равновесия данных реакций выражаются в виде полинома в зависимости от температуры:

$$\ln K = A + B/T + C \cdot \ln(T) + D \cdot T \quad (9),$$

где  $T$  – температура, К.

Параметры для расчета констант представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные для расчета констант реакций 1-8

№ реакции	Коэффициенты полинома				lnK	K, (25 °C)
	A	B	C	D		
1	132,899	-13445,9	-22,4773	0	-39,9	$K_1=3,2 \cdot 10^{-18}$
2	235,482	-12092,1	-36,7816	0	-18,6	$K_2=7,9 \cdot 10^{-09}$
3	216,049	-12431,7	-35,4819	0	-27,7	$K_3=8,3 \cdot 10^{-13}$
4	0,7996	-8094,81	0	-0,007484	-28,2	$K_4=3,8 \cdot 10^{-13}$
5	1,282562	-3456,179	0	0	-10,1	$K_5=3,3 \cdot 10^{-05}$
6	218,599	-12995,4	-33,5471	0	-16,0	$K_6=9,9 \cdot 10^{-08}$
7	-7,489	-7211,2	0	0	-31,3	$K_7=1,7 \cdot 10^{-14}$
8	26,9191	-9945,53	0	-0,0495786	-20,9	$K_8=6,0 \cdot 10^{-10}$

Решая выражения 1-8 можно получить равновесные значения концентраций недиссоциированных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ , моль/моль), на основе которых при помощи констант Генри можно определить величины парциальных давлений  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  над раствором « $\text{H}_2\text{O} - \text{МЭА} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{HCN}$ ».

Значения констант Генри в зависимости от температуры выражаются в виде полинома, значения коэффициентов которого приведены в табл. 2.

$$H = e^{(A+B/T+C \cdot \ln(T)+D \cdot T)} \quad (10),$$

где  $T$  – температура, К.

Таблица 2

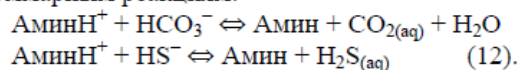
Параметры для расчета констант Генри [5]

Вещество	Коэффициенты полинома уравнения 10			
	A	B	C	D
HCN	1446,005	-49068,8	-241,82	0,315014
H <sub>2</sub> S	342,595	-13236,8	-55,0551	0,059565
CO <sub>2</sub>	94,4914	-6789,04	-11,4519	-0,01045

Решение системы уравнений 1-8 с учетом 9-10 требует применения специального математического аппарата. В частности, такой подход является основой расчета процесса абсорбции-десорбции кислых компонентов газа растворами амина в моделирующих химико-технологических программах и требует затрат машинного времени.

Для определения равновесных значений  $\text{HCN}$  над раствором МЭА воспользовались алгоритмом по упрощению расчета, который был использован при расчете абсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  растворами МДЭА и диэтанолamina

(ДЭА) в работе [6]. Равновесное значение  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  над раствором амина основано на определении его по константам Генри, исходя из расчета концентраций растворенных газов по суммарным реакциям:



Константы реакций 11 и 12 для растворов МДЭА и ДЭА в работе [6] определялись экспериментально, из выражения констант равновесия рассчитывались величины  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  и  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ .

Таблица 3

Литературные данные значений натурального логарифма константы реакции 4

Температура, К	Литературный источник			
	[7]	[8]	[9]	[10]
298,15	-21,74	-21,87	-21,90	-22,08
303,15	-21,42	-21,53		
308,15	-21,10	-21,20		
313,15	-20,80	-20,88		
318,15	-20,50	-20,59		
323,15	-20,21	-20,29		

Анализ значений констант равновесия уравнений 1-8 показывает:

– реакциями 1, 3, 4, 7 можно пренебречь, так как значения их констант равновесий на

три и более порядка меньше константы диссоциации  $\text{HCN}$ ;

– несмотря на малое значение  $K_4$ , невозможно пренебречь реакцией 4 – диссоциацией протонированного  $\text{МЭАН}^+$ , так как именно в

результате данной реакции потребляются катионы  $H^+$ , что приводит к увеличению растворения кислых газов по реакциям 2, 6, 8.

Предварительные расчеты по нижеприведенному алгоритму и анализ литературных данных показали, что значение константы диссоциации протонированного МЭА необходимо уточнить. В табл. 3 приведены найденные в литературе значения логарифма константы при 25 °С.

Руководствуясь найденными величинами константы реакции 4, расчет провели для значения  $\ln K = -21,74$  ( $K = 3,62 \cdot 10^{-10}$ ) [7].

Для того, чтобы получить уравнение по типу реакции 11, необходимо суммировать реакции, обратные реакциям 2 и 4; а чтобы получить уравнение по типу реакции 12, необходимо суммировать реакции, обратные реакциям 6 и 4 (для сероводорода) и 8 и 4 (для цианистого водорода). Таким образом, составляется новая система уравнений, которая не учитывает диссоциацию воды, превращение «карбамат-карбонат» и вторые ступени гидролиза карбонат- и сульфид ионов. В табл. 4 приведены полученные уравнения реакций с рассчитанными значениями констант равновесий из табл. 1 и 3.

Таблица 4

Модифицированная модель расчета равновесий в системе  
«МЭА –  $H_2O$  –  $CO_2$  –  $H_2S$  –  $HCN$ »

№ реакции	Уравнение	Формула для расчета константы равновесий	Значение константы равновесия
13	$HCO_3^- + MЭАН^+ \rightleftharpoons CO_2 + MЭА + H_2O$	$K_{13} = 1/(K_2 \cdot K_4)$	$8,13 \cdot 10^{-4}$
14	$HS^- + MЭАН^+ \rightleftharpoons H_2S + MЭА$	$K_{14} = 1/(K_6 \cdot K_4)$	$3,66 \cdot 10^{-3}$
15	$CN^- + MЭАН^+ \rightleftharpoons HCN + MЭА$	$K_{15} = 1/(K_8 \cdot K_4)$	$6,00 \cdot 10^{-1}$

Следует особо остановиться на интерпретации механизма реакций поглощения  $CO_2$ . Так как константы равновесия являются выражением термодинамической функции состояния системы, то отсутствие карбаматов, скорость образования которых в действительности весьма высокая, не сказывается на оценке энергетического состояния системы. Поэтому, как и утверждается в [6], ион  $HCO_3^-$  является выражением концентрации всех ионов, образуемых при растворении  $CO_2$  в растворе МЭА (карбонат, бикарбонат, карбамат). При рассмотрении кинетики поглощения  $CO_2$  раствором МЭА карбамат-ион является преобладающим соединением и, напротив, содержанием бикарбонатов можно пренебречь.

По данным табл. 4 можно оценить величины констант равновесия реакций поглощения раствором МЭА кислых компонентов из коксового газа, которые являются обратными реакциям 13-15 (значения констант равновесий

$1/K_{13}$ ,  $1/K_{14}$ ,  $1/K_{15}$ ). На рис. 1 представлены расчетные значения логарифма констант равновесий реакций поглощения  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$ .

Расчет констант равновесия показал, что абсорбция цианистого водорода меньше прочих компонентов зависит от температуры. С точки зрения термодинамики рассматриваемого процесса, повышение температуры абсорбции благоприятствует селективному поглощению сероводорода. Как и для вакуум-карбонатной сероочистки [11, 12], кинетический фактор процесса абсорбции  $CO_2$  вступает в противоречие с термодинамическим фактором.

Пользуясь уравнениями реакций 13-15, можно рассчитать равновесные концентрации кислых компонентов газа в растворе МЭА в зависимости от их содержания в очищаемом газе. Так, выражение константы равновесия для реакции 13 записывается в виде:

$$K_{13} = \frac{CO_2 \cdot MЭА}{HCO_3^- \cdot MЭАН^+} \quad (16)$$

Введем параметр  $L_T$ :

$$L_T = \frac{CO_2 \cdot H_2S \cdot HCN}{MЭА} \quad (17)$$

где  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $MЭА$  – количество моль вещества в растворе.

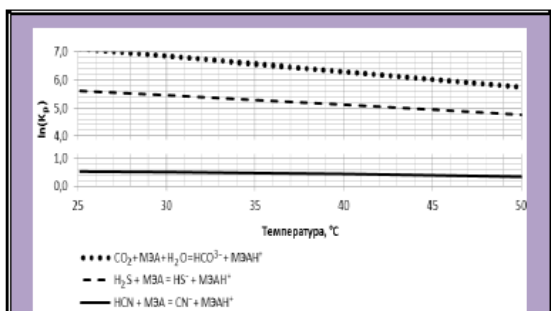


Рис. 1 Расчетные значения логарифмов констант равновесий для реакций поглощения раствором МЭА кислых компонентов коксового газа

Тогда отношение  $MЭА/MЭАН^+$  в формуле 16 можно заменить на отношение  $(1 - L_T)/L_T$ .

Концентрация аниона  $HCO_3^-$  относится ко всем формам абсорбированного  $CO_2$  в растворе [6], и ее можно выразить в мольной доле от реагентов:

$$\frac{CO_2}{MЭА + H_2O + H_2S + HCN + CO_2} \cdot \left( \frac{\text{моль/л}}{\text{моль/л}} \right)$$

С учетом вышесказанного, формулы для расчета содержания кислых компонентов в растворе МЭА записываются в виде:

$$CO_2 = \frac{CO_{2(aq)} \cdot 61 \cdot (1 - L_T)}{K_{13} \cdot 44 \cdot L_T} \quad (18)$$

$$H_2S = \frac{H_{2S(aq)} \cdot 33 \cdot (1 - L_T)}{K_{14} \cdot 34 \cdot L_T} \quad (19)$$

$$HCN = \frac{HCN_{(aq)} \cdot 26 \cdot (1 - L_T)}{K_{15} \cdot 27 \cdot L_T} \quad (20)$$

где  $H_{2S(aq)}$ ,  $CO_{2(aq)}$ ,  $HCN_{(aq)}$  – мольные доли кислых газов в воде, вычисляемые по конста-

нтам Генри (уравнение 10), моль/сумма молей системы; 61, 44, 33, 34, 26, 27 – молекулярные массы г-ионов и молей соответствующих кислых газов (соответственно  $HCO_3^-$ ,  $CO_2$ ,  $HS^-$ ,  $H_2S$ ,  $CN^-$ ,  $HCN$ ).

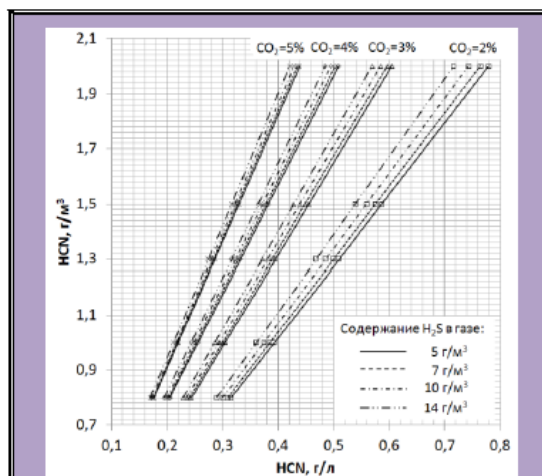


Рис. 2 Равновесные концентрации HCN в зависимости от концентрации кислых компонентов в коксовом газе при 30 °C

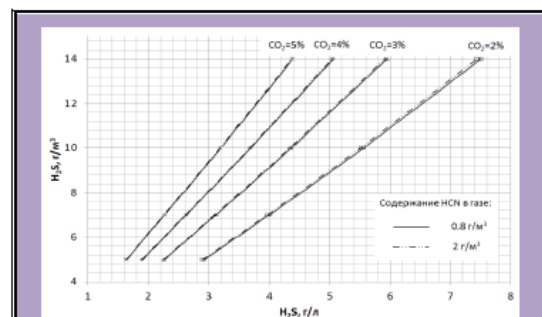


Рис. 3 Равновесные концентрации H2S в зависимости от содержания кислых компонентов в коксовом газе при 30 °C

Алгоритм расчета равновесных концентраций кислых газов в растворе МЭА (15 %-ном) следующий:

– задаемся концентрацией кислых газов в коксовом газе (например, 3 %  $\text{CO}_2$ , 7 г/м<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{S}$ , 1,3 г/м<sup>3</sup>  $\text{HCN}$ );

– задаемся температурой абсорбции и рассчитываем значения  $K_{13}$ ,  $K_{14}$ ,  $K_{15}$  и соответствующие константы Генри (25 °С,  $K_{13} = 0,0008$ ;  $K_{14} = 0,004$ ;  $K_{15} = 0,600$ ;  $\text{H}_{\text{CO}_2} = 28,5469$  кг·атм/моль;  $\text{H}_{\text{H}_2\text{S}} = 9,7042$  кг·атм/моль;  $\text{H}_{\text{HCN}} = 0,086609$  кг·атм/моль);

– рассчитываем равновесные концентрации кислых компонентов в воде по константам Генри ( $\text{CO}_{2(\text{aq})} = 0,0462$  г/л;  $\text{H}_{2\text{S}(\text{aq})} = 0,01616$  г/л;  $\text{HCN}_{(\text{aq})} = 0,3383$  г/л);

– задаемся произвольными концентрациями  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  в растворе (моль/л) и рассчитываем параметр  $L_T$  (0,574 моль/моль);

– рассчитываем равновесное содержание кислых компонентов в растворе МЭА по формулам 18-20 и в зависимости от результатов расчета изменяем значения произвольных концентраций  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  до полного совпадения между начальным и окончательным значением концентраций ( $\text{CO}_2 = 57,36$  г/л;  $\text{H}_2\text{S} = 3,18$  г/л;  $\text{HCN} = 0,40$  г/л).

На рис. 2, 3 представлены результаты расчетов по разработанному алгоритму равновесных концентраций кислых компонентов коксового газа в зависимости от их содержания в очищаемом газе.

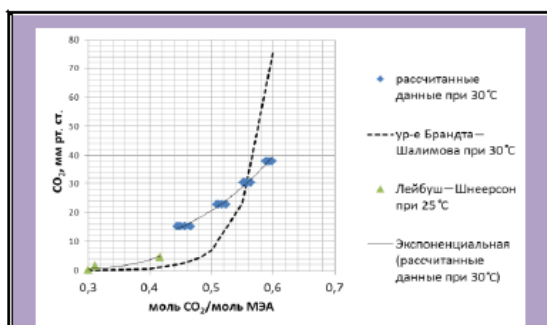


Рис. 4 Сравнительная оценка полученных результатов с литературными данными по диоксиду углерода

Оценку полученных результатов провели по имеющимся данным о парциальном давлении  $\text{CO}_2$  над 15 %-ным раствором МЭА. На рис. 4 нанесены расчетные данные по парциальному давлению  $\text{CO}_2$  над раствором МЭА без присутствия  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCN}$  по уравнению Брандта – Шалимова [2] при 30 °С. На рисунок также нанесены данные Лейбуш – Шнеерсон по парциальному давлению над 15 %-ным раствором МЭА, содержащим  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  при 25 °С. Полученные нами результаты находятся в области ранее полученных экспериментальных данных [2].

Обработка полученных данных методом линейной множественной корреляции позволила получить следующие уравнения:

$$\text{CO}_2 (\%) = -6,8794 + 0,1870419 \cdot \text{CO}_2 (\text{г/л}) + 0,16063858 \cdot \text{H}_2\text{S} (\text{г/л}) + 0,26738749 \cdot \text{HCN} (\text{г/л}); (R^2 = 0,98) \quad (21),$$

$$\text{C}_{\text{H}_2\text{S}} (\text{г/м}^3) = -18,310922 + 0,32560436 \cdot \text{CO}_2 (\text{г/л}) + 2,72219279 \cdot \text{H}_2\text{S} (\text{г/л}) + 0,57920311 \cdot \text{HCN} (\text{г/л}); (R^2 = 0,96) \quad (22),$$

$$\text{C}_{\text{HCN}} (\text{г/м}^3) = -2,6922316 + 0,04804094 \cdot \text{CO}_2 (\text{г/л}) + 0,06305453 \cdot \text{H}_2\text{S} (\text{г/л}) + 3,43541756 \cdot \text{HCN} (\text{г/л}); (R^2 = 0,95) \quad (22),$$

где:  $\text{CO}_2 (\%)$ ,  $\text{C}_{\text{H}_2\text{S}} (\text{г/м}^3)$ ,  $\text{C}_{\text{HCN}} (\text{г/м}^3)$  – концентрации кислых компонентов в коксовом газе в пределах:  $\text{CO}_2$  – 2-5 %;  $\text{H}_2\text{S}$  – 5-14 г/м<sup>3</sup>;  $\text{HCN}$  – 0,8-2,0 г/м<sup>3</sup>;

$\text{CO}_2 (\text{г/л})$ ,  $\text{H}_2\text{S} (\text{г/л})$ ,  $\text{HCN} (\text{г/л})$  – концентрации кислых компонентов в 15 %-ном растворе МЭА в интервале соответственно 40,0-61,0; 1,6-7,5; 0,2-0,8.

### Выводы

Имеющиеся литературные данные по равновесию системы « $\text{H}_2\text{O}$  – МЭА –  $\text{H}_2\text{S}$  –  $\text{HCN}$  –  $\text{CO}_2$ » находятся вне области применимости к условиям работы отечественных установок МЭА-очистки коксового газа по следующим параметрам: содержание кислых компонентов

в газе, концентрация поглотителя, температура, давление.

Процессы газожидкостного равновесия рассматриваемой системы моделируются с помощью констант ионных уравнений между растворенными веществами и констант Генри. Расчет такой системы требует использования специальных моделирующих компьютерных программ с определенным машинным временем расчета.

В настоящей работе предложен усовершенствованный подход к упрощенному расчету системы, который на основе имеющихся базовых зависимостей позволил получить равновесные концентрации  $H_2S - HCN - CO_2$  над 15 %-ным раствором МЭА.

#### Библиографический список

1. Kohl A.L. *Gas purification* / A.L.Kohl, R.B.Nielsen – Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.
2. *Очистка технологических газов* / [под ред. Семеновой Т.А., Лейтес И.Л.]. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
3. Weiland R.H. *Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous alkanolamines* / R.H.Weiland, T.Chakravarty, A.E.Mather // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1993. – V. 32. – P. 1419-1430.
4. Austgen D.M. *Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte NRTL equation* / D.M.Austgen, G.T.Rochelle, X.Peng, C.C.Chen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1989. – V. 28. – P. 1060-1073.
5. Edwards T.J. *Vapor-Liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes* / T.J.Edwards, G.Maurer, J.Newman, J.M.Prausnitz // *AIChE Journal*. – 1978. – V. 24. – No. 6. – P. 966-976.
6. Mark L. Posey *A simple model for prediction of acid gas solubilities in alkanolamines* / Mark L. Posey, Kevin G. Tapperson, Gary T. Rochelle // *Gas separation & purification*. – 1996. – Vol. 10. – No. 3. – P. 181-186.
7. Espen S. *Dissociation constants and thermodynamic properties of amines and alkanolamines from 293 to 353 K* / Espen S. Hamborg, Geert F. Versteeg // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2009. – V. 54. – P. 1318-1328.
8. Bates R.G. *Acidic dissociation constant and related thermodynamic quantities for monoethanolammonium ion in water from 0 to 50 °C* / R.G.Bates, G.D.Pinching // *Journal of research of the National Bureau of Standards*. – 1951. – V. 40. – P.349-352.
9. Kim J.H. *Thermodynamics of ionization of aqueous alkanolamines* / J.H.Kim, C.Dobrogowska, L.G. Helper // *The Canadian Journal of Chemistry*. – 1987. – V. 65. – P. 1726-1728.
10. Antelo J.M. *Protonation constants of mono-, di-, and triethanolamine. Influence of the ionic composition of the medium* / J.M.Antelo, F.Arce, J.Casado, M.Sastre, A.Varela // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1984. – V. 29 – P. 10-11.
11. Литвиненко М.С. *Очистка коксового газа от сероводорода: [вакуум-карбонатный метод]* / Михаил Семенович Литвиненко. – Москва: Металлургиздат, 1959. – 308 с.
12. Банников Л.П. *Повышение селективности извлечения сероводорода из коксового газа на вакуум-карбонатных установках* / Леонид Петрович Банников // *Углехимический журнал*. – 2012. – № 3-4. – С.71-79.

Рукопись поступила в редакцию 01.08.2014