

ЛЕКЦІЯ 6

Очищення газу від сірководню

Сірководень H_2S . У природі зустрічається у вулканічних областях як компонент газів, у сірчаних джерелах, з попутними нафтовими газами; виникає при гнитті органічних сполук (білка), у біогазі. Утворюється при різних технологічних процесах у промисловості.

Властивості: $\rho = 997 \text{ кг/м}^3$

$$t_{\text{пл}} = -85,6^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кип}} = -60,4^\circ\text{C}$$

розчинність – 0,530 г/100 г H_2O при 0°C

0,398 г/100 г H_2O при 20°C (SO_2 -9.5% при 20°C)

Безбарвний газ з неприємним запахом тухлих яєць, горючий. Дуже отруйний. При вдиханні повітря з концентрацією H_2S всього 0,1% настає смерть – параліч центрів подиху. ГДК-0,008 мг/м^3

Способи очищення можна розділити на 3 основні групи:

1. Абсорбція розчинами лужних солей.
2. Рідинні окисні процеси.
3. Очищення розчином етанол-амінів.

Крім цього існує очищення розчинами *аміаку*, водою, процес Стретфорда.

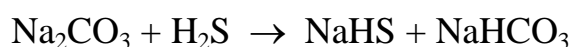
3.2.1. Абсорбція H_2S розчинами лужних солей

Содовий метод (Сіборд-процес). Перший промисловий спосіб вилучення H_2S з газу, розроблений фірмою «Копперс» ще у 1920 р.

Був призначений для очистки газів, які виділяються при піролізі вуглеводневої сировини: кам'яного та бурого вугілля, горючих сланців тощо. В той час були спроби використати ці гази в побуті, оскільки природний газ був тоді майже невідомий, а для цього необхідно було газ очистити від сірководню.

Очистка ґрунтується на абсорбції H_2S розведеним розчином карбонату Na (соди) з наступною регенерацією цього розчину нагріванням.

Процес іде за реакцією:



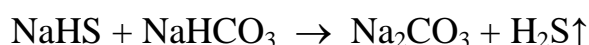
При вловлюванні реакція йде зліва направо, при регенерації насиченого поглинального розчину – зправа наліво; при цьому сірководень виділяється в концентрованому вигляді, а бікарбонат переходить в карбонат, тобто розчин відновлює свої поглинальні властивості.

Оскільки в той час сірководень не був об'єктом утилізації, а поняття охорони середовища, втім – атмосфери, не існувало, то при регенерації розчин продмухували повітрям з метою звільнення апаратури від H_2S .

На початку 30-х років, коли сірководень почав розглядатися як сировина для виробу сірчаної кислоти, були запропоновані *вакуум–карбонатні* методи очистки, які не втратили значення і сьогодні.

На практиці застосовують вакуум–содовий і вакуум–поташний методи. Хімічне і технологічне оформлення тих методів однакові. Різниця між ними ґрунтується на різній розчинності солей натрію та калію, звідси – на різній концентрації погинальних розчинів: розчин соди застосовують у вигляді 5% розчину, а поташа – в 15%. З цієї причини 1 л содового розчину може вловити 3..5 г H_2S , а поташного – 12...15 г. Велика поглинальна спроможність розчину поташа дозволяє зменшити його кількість, що має суттєві економічні переваги. Однак, через високу вартість поташа розповсюдження дістали вакуум–содові методи.

Застосування вакууму при регенерації, хоч і ускладнює схему, є необхідним. Основна реакція регенерації – реакція між гідросульфідом і бікарбонатом натрію:



Сірководень відсмоктується разом з парою води, що за принципом Ле–Шател'є, зрушує реакцію вправо і вона проходить до кінця.

Як видно з реакції розклад гідросульфїду та видїлення H_2S *їде лише до тих пїр, доки в розчинї присутнїй бїкарбонат*, а вїн, нажаль, при нагрїваннї може також розкладатися за реакцїєю:



Причому, розклад його їде тим їнтенсивнїше, чим вища температура. А при вїдсутностї бїкарбонату гїдросульфїд розкладається за реакцїєю:



Згїдно з реакцїєю, в розчинї остається 50% сїрки, що значно погїршує як процес очистки, так ї його рентабельнїсть. Тому бїкарбонат необхідно охороняти вїд розкладу, щоб зберегти для реакцїї з гїдросульфїдом.

Оскїльки швидке видїлення H_2S з розчину може бути досягнене тїльки при кипїннї, то *для сумїщення умов низької температури ї кипїння розчину процес ведуть пїд вакуумом*.

3.2.2 Рїдиннї окислювальнї процеси

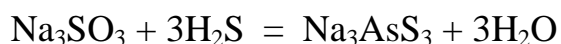
Одним з цих процесїв є „Тайлокс”, розроблений фїрмою „Копперс”. В колишньому Радянському Союзї цей метод мав назву „миш’яково-содового”. В його основї лежать реакцїї мїж атомами As та S.

Оскїльки бїлий миш’як (As_2O_3) у водї не розчиняється, його розчиняють у розчинї соди:

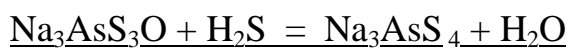
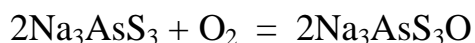


Процес протїкає при перемїшуваннї на протязї 2-3 годин при температурї 90–95°C.

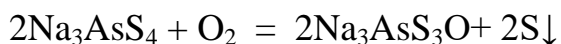
„Дозрївання” розчину настає при його контактї з H_2S :



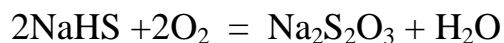
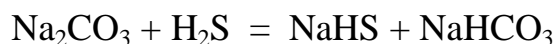
Отримана тїомиш’яковїсто-натрїєва сїль пїсля продмухування розчину повїтрям перетворюється в оксїтїомиш’яково-натрїєву сїль, розчин якої ї є абсорбентом:



При регенерації відтворюється реагент і виділяється елементарна сірка:



Поруч з основними проходять небажані побіжні реакції:



Утворення гіпосульфиту ускладнює процес очистки, оскільки його треба вилучати.

Розчин зі скрубера (1) через підігрівач (2) подається в нижню частину регенератора (3), що являє собою циліндр висотою 40...42м з розширеною частиною наверху. Сюди ж компресором (4) подається стиснене повітря через перфоратор.

Елементарна сірка, що утворилася при регенерації, налипає на бульбашки повітря, які її виносять на верх регенератора. В верхній розширеній його частині (5) сірка відділяється від розчину у вигляді сірчаної піни, яка поступає в пінозбірник (6), де „гаситься”. Суспензія сірки, що утворилася в результаті „гасіння”, стікає на вакуумфільтр (7), сірчана паста з якого поступає в бункер (8), а фільтрат повертається в процес через циркуляційний збірник (12).

Звільнений від піни поглинальний розчин з верхньої частини регенератора самопливом стікає на верх скрубера.

Цінність сірки, що утворилася, зумовлена її високою дисперсністю: розмір часток сірки не перевищує 5 мкм, в той час, як розмір часток меленої сірки становить не менше 150–200 мкм.

Висока дисперсність сірки робить її незамінним засобом для боротьби зі шкідниками сільського господарства, особливо для захисту виноградників.

З цієї причини сірчану пасту з бункера (8) скеровують у сушарку (9). Висушену порошкоподібну сірку затарюють у мішки та відправляють споживачеві під назвою „колоїдна сірка”.

В разі відсутності попиту на колоїдну сірку, сірчана паста поступає в автоклав (10), який обігривається глухою парою. Розплавлена сірка поступає

в бак барабанного охолоджувача–кристалізатора (11), з поверхні якого зрізається у вигляді стружки, що відправляється на технічні потреби.

3.2.3. Очищення розчином етанол–амінів

Процес вилучення кислих газів (H_2S , CO_2 , SO_2) з використанням *алканол–амінів* в якості абсорбентів уперше застосований у 1930 році.

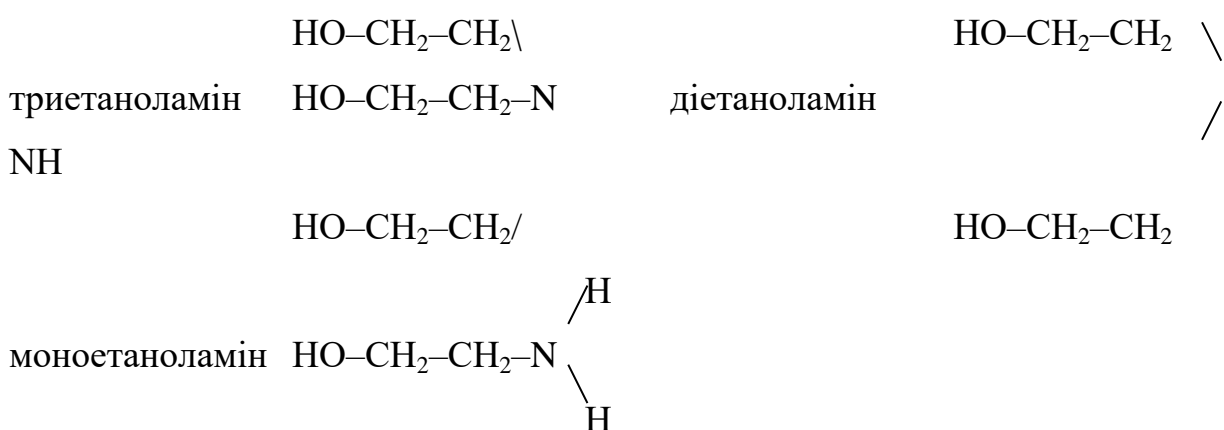
На ранніх уставах застосовували *триетаноламін* (ТЕА), який першим почали виробляти в промисловому масштабі.

По мірі появи на ринку інших алканоламінів (діетаноламін (ДЕА) та моноетаноламіна (МЕА)), їх також почали використовувати для вилучення кислих газів.

Три– та діетаноламін були витиснені моноетаноламіном через їх низьку поглинальну ємність, низьку реакційну здібність і незадовільну стабільність у порівнянні з моноетаноламіном.

Всі вони є похідними етанолу (C_2H_5OH) та амоніяку (NH_3).

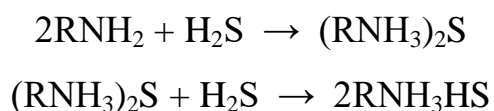
За напівструктурними формулами вони мають такий вигляд:



Відносно моноетаноламіну в реакціях за його участю етанолову групу позначають літерою R. Тоді його формула приймає вид:



При поглинанні H_2S протікають реакції:



Продукт реакції є сполукою нестійкою. Тому при звичайних умовах реакція йде зліва направо. При підвищеній температурі, навпаки –зправо наліво. На цих властивостях ґрунтуються процеси сорбції та десорбції сірководню. Поглинання ведеться 15% розчином MEA.

Принципова схема процесу очистки наведена на рисунку.

Насичений розчин з низу абсорбера (1) поступає в теплообмінник (4), де підігрівається регенованим розчином, що стікає з відпарної колони (2), який за рахунок цього охолоджується. Підігрітий розчин подається на верх колони. Регенований розчин після часткового охолодження в (4) подається на другий теплообмінник (5), де охолоджується водою та поступає на верх абсорбера (1) для абсорбції H_2S .

Частина розчину з відпарної колони скеровується в підігрівач (6), що обігрівається парою, де *перегрівається* до температури 115–120°C, та повертається знову в колону. В колоні за рахунок високої температури протікає дисоціація продукта реакції з виділенням H_2S і пари води. Ця суміш скеровується в холодильник–конденсатор (7), охолоджуваний водою, де пара води конденсується. Газорідинна суміш поступає в сепаратор (3), де розділяється на сірководень і конденсат. Сірководень відсмоктується на переробку, а конденсат повертається на верх колони – вище вводу насиченого розчину – для запобігання випару моноетаноламіну, що підтримує його концентрацію в розчині.

Переробка сірководню

Його переробляють головним чином на сірчану кислоту. Першим етапом переробки є спалювання, при якому утворюються діоксид сірки та вода. Двоокис сірки переробляють у сірчану кислоту відомим способом.

Сірководень можна переробити на елементарну сірку.