

Лекція 6. Очистка газів 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/м³

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.

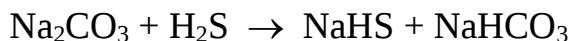
3.2.1. Абсорбція H_2S розчинами лужних солей

Содовий метод (Сібورد-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:



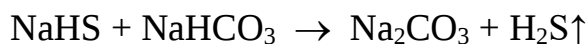
При вловлюванні реакція йде зліва направо, при регенерації насиченого поглинального розчину – зправа наліво; при цьому сірководень виділяється в концентрованому вигляді, а бікарбонат переходить в карбонат, тобто розчин відновлює свої поглинальні властивості.

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.

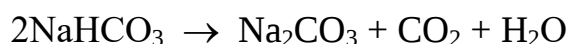
На практиці застосовують вакуум–содовий і вакуум–поташний методи. Хімічне і технологічне оформлення тих методів однакові. Різниця між ними ґрунтується на різній розчинності солей натрію та калію, звідси – на різній концентрації поглинальних розчинів: розчин соди застосовують у вигляді 5% розчину, а поташа – 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 гідросульфіду та виділення H_2S *йде лише до тих пір, доки в розчині присутній бікарбонат*, а він, нажаль, при нагріванні може також розкладатися за реакцією:



Причому, розклад його йде тим інтенсивніше, чим вища температура. А при відсутності бікарбонату гідросульфід розкладається за реакцією:



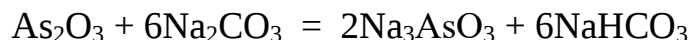
Згідно з реакцією, в розчині остається 50% сірки, що значно погіршує як процес очистки, так і його рентабельність. Тому бікарбонат необхідно охороняти від розкладу, щоб зберегти для реакції з гідросульфідом.

Оскільки швидке виділення H_2S з розчину може бути досягнене тільки при кипінні, то *для суміщення умов низької температури і кипіння розчину процес ведуть під вакуумом.*

3.2.2 Рідинні окислювальні процеси

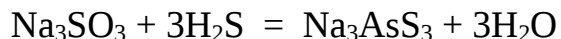
Одним з цих процесів є „Тайлокс”, розроблений фірмою „Копперс”. В колишньому Радянському Союзі цей метод мав назву „миш’яково-содового”. В його основі лежать реакції між атомами As та S.

Оскільки білий миш’як (As_2O_3) у воді не розчиняється, його розчиняють у розчині соди:

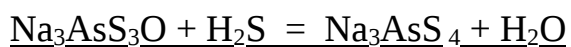
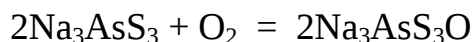


Процес протікає при перемішуванні на протязі 2-3 годин при температурі 90–95°C.

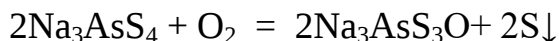
„Дозрівання” розчину настає при його контакті з H_2S :



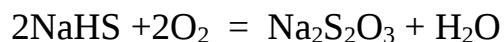
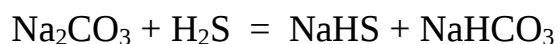
Отримана тіомиш’яковісто-натрієва сіль після продмухування розчину повітрям перетворюється в окситіомиш’яково-натрієву сіль, розчин якої і є абсорбентом:



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 обігрівается 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.

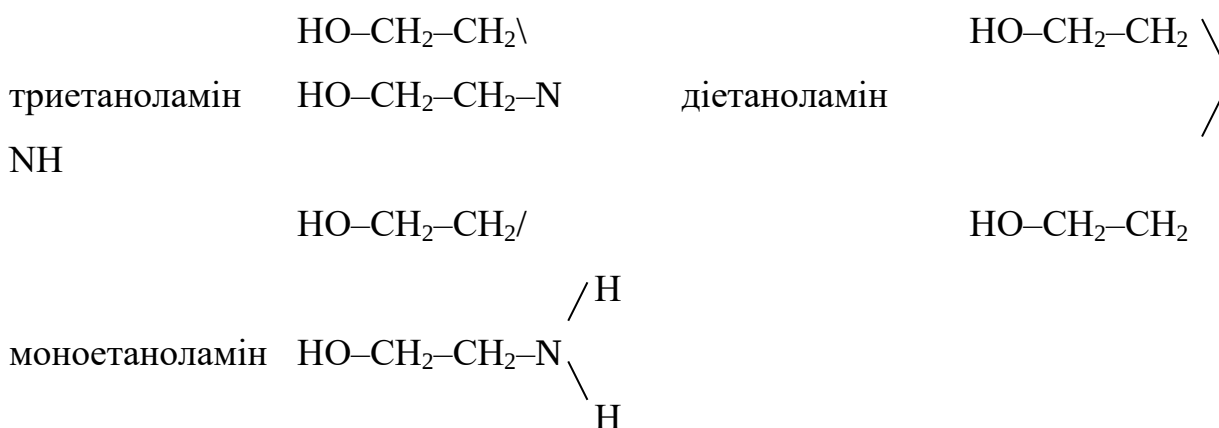
На ранніх уставах застосовували *триетаноламін* (TEA), який першим почали виробляти в промисловому масштабі.

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

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

Всі вони є похідними етанолу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) та амоніяку (NH_3).

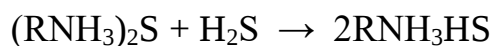
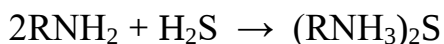
За напівструктурними формулами вони мають такий вигляд:



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 МЕА.

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 продукту 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.