

УДК 675.02,661.249

ПОГЛОЩЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ НА УКРУПНЕННОЙ УСТАНОВКЕ С ПОЛУЧЕНИЕМ СУЛЬФИДА И ГИДРОСУЛЬФИДА НАТРИЯ

Г.Р.Аскеров, К.М.Самедзаде, М.М.Ахмедов

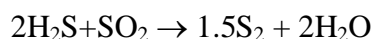
*Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида,29; e-mail:itpcht@lan.ab.az*

В результате исследований на укрупненной лабораторной установке установлены условия получения 90-98% сероводорода из серы и водорода. Уточнены технологические параметры поглощения сероводорода растворами щелочей с получением сульфида и гидросульфида натрия для кожевенной промышленности

Ключевые слова: сера, сероводород, сульфид натрия получение, гидросульфид натрия получение, установка, растворы для обработки шкур.

Известно, что при переработке серусодержащих природных ресурсов выделяются вредные сернистые газы. Одним из них является сероводород. Сероводород выделяется при переработке нефти, угля, полиметаллических сульфидных руд и т.д. и является очень ядовитым веществом для живой природы. Поэтому утилизация его представляет большой интерес с точки зрения охраны окружающей среды.

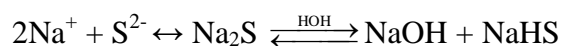
В литературе имеются многочисленные работы, посвященные улавливанию сероводорода различными способами [1–5]. Эти методы основываются, в основном на том, что после поглощения, при регенерации поглотителя выделяется сероводород высокой концентрации. Из выделившегося сероводорода или путем сжигания получают элементарную серу, или же, сжигая его до диоксида серы, производят серную кислоту [1]. По другому способу часть сероводорода сжигают до диоксида серы, затем по методу Клауса получают элементарную серу [6]:



Преимущество этих методов заключается в том, что поглотительные растворы после регенерации вновь возвращаются в систему. Так, например, при гидрообессеривании топлив, гидроочистке нефтяных масел и природного газа выделившийся сероводород улавливается в

основном метаноламинами [1, 4]. При регенерации раствора выделяется сероводородсодержащий газ 85-95% концентрации, который можно использовать как источник для получения сульфида натрия.

Известно, что сульфид и гидросульфид натрия применяются при обработке шкур и эта технология является традиционной [7–9]. Следует отметить, что сульфид натрия в водном растворе не только диссоциирует на Na^+ и S^{2-} , но гидролизуясь, образует гидросульфид натрия:



Т.е. при использовании сульфида натрия для зольения шкур в процессе образуется гидросульфид натрия, однако его количество должно соответствовать регламенту. Поэтому нами предлагается поглощение сероводорода щелочными растворами проводить с получением сульфида и гидросульфида натрия с дальнейшим применением полученного раствора в кожевенной промышленности. При таком подходе раствор насыщается сульфидными соединениями полнее, чем при получении сульфида натрия.

В Азербайджанской Республике потребность в сульфиде и гидросульфиде натрия в 2008–2010 годах в среднем составляла 80–90 и 40–50 тонн соответственно, и это количество будет

возрастать с развитием кожгалантерейной промышленности [10].

В этой связи производство сульфида и гидросульфида натрия остается актуальным, тем более что при этом утилизируется сероводород, образующийся в производственных процессах.

Целью наших исследований являлось уточнение некоторых данных по утилизации сероводорода щелочными растворами на укрупненной лабораторной

установке, в связи с чем возникла необходимость в получении соответствующего количества концентрированного сероводорода.

Ранее нами было исследовано получение сероводорода в лабораторных условиях [11]. Для уточнения оптимальных условий процесса в укрупненном масштабе нами проводились опыты при атмосферном давлении на установке, схематически изображенной на рис.1.

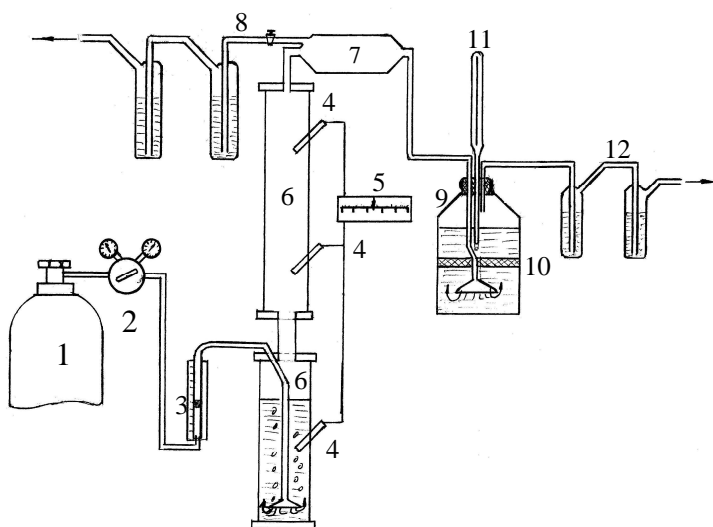


Рис.1. Схема укрупненной лабораторной установки по получению сероводорода, сульфида и гидросульфида натрия. 1 – баллон с водородом, 2 – редуктор, 3 – ротаметр, 4 – термопары, 5 – милливольтметр, 6 – реактор, 7 – сероуловитель, 8 – поглотители с 10% раствором щелочи, 9 – 20-литровый баллон с поглотительным раствором, 10 – сетка, 11 – термометр, 12 – поглотители с раствором иода.

Водород из баллона 1 и редуктора 2 замерялся ротаметром 3 и подавался в реактор-6. Реактор состоял из двух зон - нижней, где находилась расплавленная сера, и верхней, где водород взаимодействовал с парами серы. Температура нижней и верхней зоны реактора измерялась термопарами 4 и милливольтметром 5. Отходящие из реактора газы пропускались через сероуловитель 7 и поглотители 8 с раствором щелочи.

Первоначально водород пропусклся через жидкую серу, и во всем реакторе 6 - в нижней и верхней зоне поддерживалась одинаковая температура 150–430⁰С.

Было установлено, что в этом интервале температур концентрация сероводорода в отходящих из реактора газах не превышает 9–10%.

В следующей серии экспериментов температура верхней зоны изменялась от 450 до 850⁰С.

Опыты показали, что в нижней зоне реактора, где водород, барботируя сквозь жидкую серу, насыщается ее парами, достаточно поддерживать температуру на уровне 360–380⁰С. При более высоких температурах, близких к кипению серы (420-430⁰С), происходит перенасыщение водорода ее парами, в результате чего соединительные трубки забиваются серой.

Зависимость содержания сероводорода в отходящих газах от температуры верхней зоны реактора представлена кривыми рис. 2.

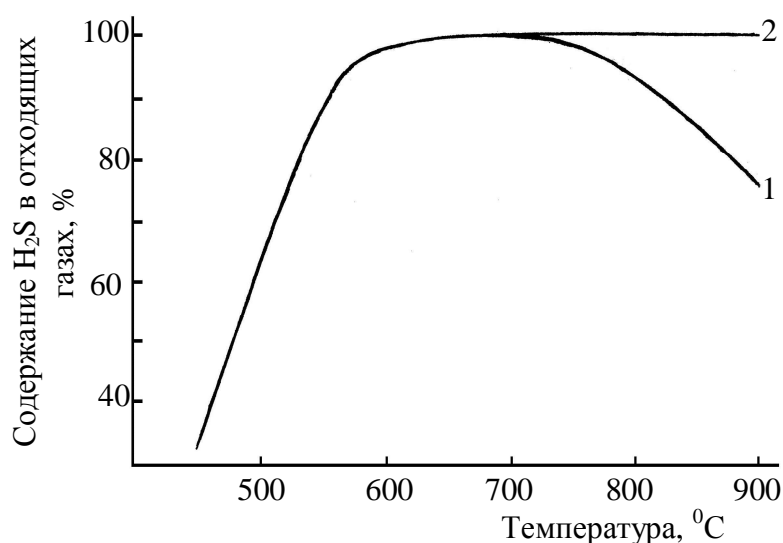


Рис.2. Зависимость содержания сероводорода в отходящих газах от температуры реактора: 1 – верхней зоны при температуре 600–900⁰С, 2 – верхней зоны при температуре 600–850⁰С и температуре на выходе из верхней зоны 550–600⁰С.

Как видно из кривых графика, с повышением температуры от 500 до 650⁰С содержание сероводорода в отходящих газах увеличивается до 90-95% и несколько возрастает при 700⁰С. Выше 700-900⁰С выход сероводорода уменьшается на 10–15 (рис.2, кривая 1) %. Очевидно, при высоких температурах между серой и водородом образуются нестойкие соединения, которые при резком понижении температуры в сероуловителе распадаются на составляющие.

Таким образом, для получения не менее 95% сероводородсодержащего газа из серы и водорода необходимо использовать 2-х зонный реактор с температурой нижней зоны 360–380⁰С и верхней зоны 650–800⁰С. При этом, на выходе из реактора должна поддерживаться температура на уровне 550–600⁰С (рис.2, кривая 2)

Следующая серия опытов на укрупненной лабораторной установке была

посвящена поглощению полученного сероводорода щелочными растворами. Из реактора 6 и сероуловителя 7 (рис.1) охлажденный сероводородный газ направлялся в емкость 9 с поглотительным раствором. Емкость представляет собой двадцатилитровый стеклянный баллон с 16%-ным раствором гидроокиси натрия.

Не имея иных источников водорода, кроме баллона с водородом, были проведены эксперименты при скоростях пропускания газовой смеси от 5 до 14 л/мин.

Во время опытов сероводород разбавлялся метаном и азотом так, чтобы концентрация сероводорода в газовой смеси изменялась приблизительно в пределах 85–94%.

Результаты экспериментов по поглощению 92.4%-ного сероводорода с получением сульфида натрия приведены в таблице 1.

Табл.1. Результаты поглощения сероводорода 16%-ным раствором гидроокиси натрия

№№	Объем р-ра NaOH, л	Скорость пропускания сероводородсод-го газа, л/мин	Время про-пускания газовой смеси, мин	Температура поглотитель-ного раствора, ⁰ С	Конц-я сульфида натрия, % (г/100г)

1	5	5.4	45	15-60	14.62
2	5	5.4	50	«-»	16.24
3	5	5.4	53	«-»	17.10
4	5	5.4	55	«-»	16.66
5	8	7.6	60	«-»	17.05
6	8	7.6	55	«-»	15.63
7	8	7.6	63	«-»	17.02
8	10	8.7	60	«-»	15.60
9	10	8.7	65	«-»	16.90
10	10	8.7	67	«-»	16.80

Из таблицы видно, что изменение количества поглотительного раствора, а также скорости пропускания газовой смеси почти не влияют на удельную емкость раствора по отношению к сероводороду. Во всех случаях количество поглощенного сероводорода прямо пропорционально количеству присутствующей в растворе гидроокиси натрия.

При тех же условиях проведены опыты по поглощению сероводорода в случае разбавления сероводорода углекислым газом. Эксперименты показали, что процесс улавливания сероводорода протекает идентично первому случаю. В конечном растворе остается практически незначительное количество карбоната натрия. Далее были проведены опыты по поглощению 85%-ного сероводорода из смесей газов с получением гидросульфида натрия. Результаты приведены в таблице 2.

При поглощении сероводорода щелочами, в начале образуется сульфид натрия, а затем раствор сульфида натрия, насыщаясь сероводородом, образует гидросульфид натрия. Учитывая последовательность протекания реакций, можно определить концентрацию гидросульфида натрия в конечном растворе следующей формулой:

$$M_{\text{NaHS}} = \frac{140(2\tau_1 - \tau)}{\tau(v\rho - m) + 0.45m\tau_1}$$

где m - количество гидроокиси натрия в поглотительном растворе, г; τ - время теоретического пропускания газовой смеси через поглотительный раствор, мин; τ_1 - время пропускания газовой смеси через поглотительный раствор, мин; v - объем поглотительного раствора, см³; ρ - плотность поглотительного раствора, г/см³.

Табл.2. Поглощение сероводорода 22%-ным раствором едкого натра с получением гидросульфида натрия

№№	Объем р-ра NaOH, л	Скорость пропускания газовой смеси, л/мин	Время пропускания газовой смеси, мин	Конц-я гидросульфида натрия %, г/100г	Конц-я сульфида натрия, % (г/100г)
1	5	8.2	100	29.41	4.11
2	5	8.2	105	32.48	1.88
3	5	8.2	108	34.31	0.54
4	5	8.2	109	34.92	0.09
5	8	11.8	110	28.31	4.91
6	8	11.8	115	31.06	2.91
7	8	11.8	120	33.79	0.92
8	8	11.8	122	34.87	0.12
9	10	14.1	110	25.86	6.67
10	10	14.1	117	29.59	3.98
11	10	14.1	122	32.22	2.07
12	10	14.1	127	34.83	0.15

В случае $\tau_1 > \tau$, кроме образования полисульфида, часть сероводорода не улавливается.

Выводы:

а) на укрупненной лабораторной установке исследовано получение сероводорода из серы и водорода и решены аппаратурные и технологические вопросы;

б) на этой же установке исследовано поглощение сероводорода щелочными растворами и определены условия получения гидросульфида и сульфида натрия и рекомендовано применение полученного раствора в кожевенной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юсупов С.С., Исмагилова З.Ф., Эльмурзаев А.А. Экспериментальная установка для исследования процесса очистки газа от сероводорода. //Тр. Грозн.гос.нефт. ин-та. Г.Грозный. 2007. № 7. С. 219. РЖХ. 09.03-19И.518.
2. Smith Strom W. Sulfur gaz treatment process. Пат. № 7250149, США. В 01 053/58 (2006.01). С 01 В 17/04 (2006.01). РЖХ. 09.04-19И.494 П.
3. Рябов В.Г., Уханов С.Е., Хайбрахманов А.Ш. и др. Исследование свойств рабочего раствора метилдиэтанолamina в процессе сероочистки нефтезаводских газов. // Изв. Вузов. Нефть и газ. 2008. № 2. С. 87–92
4. Афанасенко В.Г., Хафизов Н.Ф. Обоснование необходимости использования новых сорбентов в процессах адсорбционной очистки технических газов от сероводорода и углекислого газа. // 8-ая Международ. Молодежная конфр. "Севергеоэкотех-2007", Ухта, 21–23 марта, 2007. Ч.2. Ухта: УГТУ. С. 199.
5. Ko Tzu-Hsing, Chu Hsin, Lin Hsiao-Ping, Ching-Yu. Redsoil as a regenerable sorbent for high temperature removal of hydrogen sulfide from coal gas. //J. Hazardous Mater. 2006. V. 136. P. 776. РЖХ. 09.01-19И.511.
6. Dolan Wikkiam Bachop, Byrne John Warren, Mitariten Michael John, Butwell Kenneth, Maglio Alfonse. Process for the recovery of sulfur from claus tail gas streams: Пат. США. 7311891. МПК С 01В 17/04 (2006.01), С 01В17/50 (2006.01) BASF Catalysts LLC.
7. Nawaz Hafiz. Rub nadeem Uzma. //World Leather. 2005. V. 18. N 2. P. 34.
8. Bronco S., Castiello D., D'Elia G. et al. Oxidative unhearing with hydrogen peroxide development of an industrial scale process for high-quality upper leather. // J. Amer. Leather Chem. Assoc. 2005. V. 100. N 2. P. 45.
9. Morera J.M., Bartoli Esther, Borrás M. Dolores, Banaszak S.J. Oxidative unhearing of leathers: Influence several process parameters and environmental improvements. //J. Amer. Leather Chem. Assoc. 2006. V. 101. N 10. P. 347.
10. Аскеров Г.Р., Самедзаде К.М. Ахмедов М.М. Сероводород отходящих промышленных газов – как исходное сырье для зольения шкур // Азерб. хим. журн. 2011. № 1. С. 34–38
11. Шахтагинский Г.Б., Самедзаде К.М. К вопросу получения сероводорода. // Азерб. хим. журн. 1976. № 5. С. 99.

İRİLƏŞDİRİLMİŞ LABORATORİYA QURĞUSUNDA HİDROGEN SULFİDİN QƏLƏVİ MƏHLULLARLA UDULMASI ZAMANI NATRIUM SULFİD VƏ HİDROSULFİDİN ALINMASI

Q.R.Əsgərov, Q.M.Səmədzadə, M.M.Əhmədov

Tədqiqat nəticəsində böyük laboratoriya qurğusunda hidrogensulfidin 90–98% çıxımla hidrogendən və kükürddən alınması şəraiti öyrənilib. Sonra da hidrogen sulfidin qələvi məhlullarla udulması nəticəsində dəri emalı sənayesi üçün natrium sulfidin və hidrosulfidin alınmasının texnoloji parametrləri dəqiqləşdirilib.

Açar sözlər: kükürd, hidrogen-sulfid, natrium sulfidin alınması, natrium hidrosulfidin alınması, qurğu, dəri emalı üçün məhlullar

ABSORPTION OF HYDROGEN SULPHIDE BY ALKALI SOLUTIONS ON ENLARGED DEVICE WITH PRODUCTION OF NATRIUM SULPHIDE AND HYDROSULPHIDE

G.R.Askarov, G.M.Samadzade, M.M.Akhmadov

Conditions for obtaining of 90-98% of hydrogen sulphide from sulphur and hydrogen has been studied. Technological parameters of absorption of hydrogen sulphide by alkali solutions with obtaining natrium sulphide and hydrosulphide for tanning industry has been established.

Keywords: sulfur, hydrogen sulfide, sodium sulfide acquisition, sodium hydrosulfide receipt, installation, solutions for the processing of hides.

Поступило в редакцию 14.04.2011