Лекція 11. Очистка промисловій газів від сірководню

Література:

1**.**БанниковА.Г.**,**Рустамов А.К., Вакулин А.А. Охрана природы.- М.: Агропромиздат, 1985.- 287 с.

2. Белов С.В., Барбинов Ф.А., Козьяков А.Ф. и др. Охрана окружающей среды.- М.: Высшая школа, 1991.- 319 с.

3. Білявський Г.О., Фурдуй Р.С. Основи екології.- К.: Либідь, 2005.- 408с.

4. Корсак К.В., Плахоткін О.В. Основи сучасної еколгії.- К.: МАУП, 2004.- 340 с.

5. Лаптева А.А. Охрана и оптимизация окружающей среды.- К.: Лыбидь, 1990.- 256 с.

6. Надточій П.П., Мислива Т.М., Морозов В.В. та ін. Охорона та раціональне використання природних ресурсів і рекультивація земель.- Житомир, 2007.- 420 с.

7. Некос В.Ю. Основы общей экологии и неоэкологии.- Харьков: Прапор, 2001.- 256 с.

8. Сафронов Т.А. Екологічні основи природокористування.- Львів: Новий Світ-2000, 2004.- 248 с.

9. Сухарєв С.М., Чундак С.Ю., Сухарєв О.Ю. Технологія та охорона навколишнього середовища.- Львів: «Новий Світ-2000», 2005.- 255 с.

10. Ткачук К.Н. и др. Промышленная экология.- К.: УМКВО, 1992.- 270с.

***План***

*1. Загальні свідчення.*

*2. Мокрі окислювальні методи очистки.*

*2.1. Сіборд-процес.*

*2.2. Арсенатно-содовий метод.*

*2.3 Лужно-гідрохіноновий метод.*

*2.4. Ферум-содовий метод.*

*2.5. Фосфатний метод.*

*3. Сухі методи очистки.*

*3.1. Очистка окисом феруму (болотною рудою).*

*3.2. Очистка активованим вугіллям.*

*3.3. Очистка ксилолами.*

*3.4. Очистка цеолітами.*

*4. Очистка газів від сульфурорганічних сполук.*

1. Загальні свідчення.

Сірководень (H2S) - сильний нервово-токсичний газ. Відчуття запаху сірководню у людини відповідає його концентрації в повітрі в межах 0,01-0,03 мг/м3. Прн його концентрації понад 4,0 мг/м3 відчувається значний запах сірководню. Головний біль та біль в очах виникають при концентрації сірководню в повітрі понад 6,0 мг/м3 при тривалій дії його на організм людини (> 4 годин).

При концентрації понад 1,0 г/м3 отруєння людини розвивається прак­тично миттєво: судоми та втрата свідомості, які закінчуються зупинкою дихання та швидкою смертю. Тому встановлені жорсткі ГДК сірководню в повітрі (ГДКМР=0,03мг/м3, ГДКСД= 0,005 мг/м3).

Очистку газу від сірководню та сульфурорганічних сполук проводять за двома напрямками:

1)санітарна очистка виробничих та вентиляційних газів;

2) очистка природних, коксових піа інших промислових газів, які використовуються як сировина для синтезу, а також газів, які утворюються на різних етапах хімічних та нафтохімічних виробництв.

В цьому випадкувирішуються паралельно два завдання. По-перше, сірководень, який єкаталітичною "отрутою", виводиться із системи та переробляється втоварні продукти: сульфур, діоксид сульфуру, сульфатну кислоту тощо.По-друге, видалення сірководню та сульфурорганічних сполук знижуєвикиди в атмосферу діоксиду сульфуру, який утворюється на окислювальних стадіях хімічного процесу. Всі горючі гази, які містять сірководень, повинні очищуватись від нього (знесірчення). До таких газів, крімприродного та коксового, належать гази нафтопереробки (крекінгу,реформату) тощо.

При виборі методу очистки газу від сірководню завжди необхідно враховувати вміст діоксиду карбону. З техніко-економічних міркувань видаляти діоксид карбону частково або повністю не завжди доцільно. Тому поглинювач, який використовується для очистки газів, повинен володіти вибірковою сорбцією основного цільового компоненту (H2S) в присутності діоксиду карбону.

Вимоги до ступеня очистки газу від сірководню залежать від призначення газу. Сірководень, який вловлюють з газів, залежно від методу очистки виділяється у вигляді елементарного сульфуру або концентрованого газу, який каталітичним методом переробляють в сульфатну кислоту та сульфур. З техніко-економічних міркувань сірководень доцільно переробляти в елементарний сульфур, який є дефіцитним продуктом. В середньому одна третина сульфуру виробляється з газу (газовий сульфур).

Для очистки газів від сірководню використовують різні методи, вибір яких залежить від багатьох факторів.

**2. Мокрі окислювальні методи**. Велику групу методів очистки газів від домішок сірководню складають окислювальні методи, при яких його вловлюють абсорбентом (хемосорбентом), а потім поглинутий сірководень окислюють киснем з одержанням сульфуру:

2 H2S + О2 γ 2 Н2О + 2 S.

За звичайних умов окислення сірководню за такою реакцією практично не проходить, тому роблять підбір носію кисню, який прискорює процес окислення сірководню. При цьому каталізатор або реагент повинен практично повністю регенеруватись.

Технологічні схеми та апаратура цих процесів однотипні, тому одне устаткування без суттєвих переробок може бути використане для будь-якого окислювального процесу очистки газу від сірководню. Основним елементом такого обладнання є скрубер звичайного типу, який зрошується поглинювальним розчином. Із скрубера розчин, який поглинув H2S, напрямляється в генератори, куди подається стиснуте повітря. Виділений в процесі регенерації сульфур утворює піну, яка піднімається у верхню частину генератора, де відділяється від розчину та напрямляється на подальшу переробку.

**2.1.** **Сіборд-процес.** Своєрідним методом очистки тазів від сірководню є сіборд-процес, який був ще розроблений в 1920 році фірмою "Копперс". Він базується на абсорбції сірководню 3%-вим розчином соди з наступною регенерацією розчину повітрям. Це був перший регенеративний процес, який знайшов використання на практиці. Основна його перевага - простота та економічність. Ступінь вилучення сірководню досягає 95%. Поглинання сірководню проходить внаслідок його розчи­нення та швидкої реакції з содою, яка протікає в рідкій фазі (розчині):

H2S + Na2CО3 γ NaНCО3 + NaHS;

φ

Якщо концентрація NaHCО3 невелика, рівновага зсунута вправо. При регенерації протікають наступні реакції:

NaHS + *1/2*О2γ NaOH + Sι;

NaOH + NaHCO3 γ Na2C03 + H20.

Схема процесу та апаратура процесу відрізняються від інших методів очистки значною простотою. В більшості установок є тільки одна висока колона, в одній половині якої проводиться абсорбція газу, а в другій - регенерація розчину нагрітим повітрям. У деяких варіантах абсорбер та регенератор представлені двома колонами. Використання повітря при регенерації сприяє проходженню процесів окислення. Близько 5% поглиненого сірководню окислюється до тіосульфату натрію за реакцією:

2 NaHS + 2 O2 γ Na2S2O3 + Н2O.

Якщо в очищувальному газі міститься ціанистий водень (коксовий таз), то він також поглинається розчином соди та на стадії регенерації значною мірою окислюється до роданіду (тіоціанату) натрію за реакцією:

2 NaHS + 2 HCN + O2 γ 2 NaSCN + 2 Н2O.

Роданід та тіосульфат натрію вилучають з розчину, тому що вони в процесі регенерації хемосорбенту не розкладаються.

**2.2. Арсенатно-содовий метод** очистки газів від сірководню - один із найстаріших окислювальних методів, проте він і дотепер не втратив свого значення. У процесі, як поглинач використовують нейтральні або слаболужні розчини тіоарсенату натрію або амонію (солі арсену (V)). Механізм реакції, яка відбувається на різних стадіях процесу складний. В розчині можливе існування різних сполук, але результат цих взаємодій зводиться до таких реакцій:

Na4As2S5O2 + H2S = Na4As2S60 + Н2O;

Na4As2S60 + *1/2*О2= Na4As2S5O2 + S ι.

Абсорбцію та регенерацію сірководню проводять при температурі 40-45°С: абсорбцію у скруберах з хордовою насадкою, регенерацію - у скруберах, що заповнені розчином, через які продувають повітря. Сульфур, який виділяється при регенерації, флотується повітрям і у вигляді піни стікає у збірник, в якому міститься 100 кг дисперсного сульфуру в 1 м3. Перевагами арсенатно-содового методу є селективність поглинання сірководню в присутності великих концентрацій діоксиду карбону та забезпечення тонкої очистки газів, при їх використанні в побуті.

**2.3 Лужно-гідрохіноновий метод.** При цьому методі окислення сірководню до елементарного сульфуру проводять на стадії поглинання, причому агент кисню міститься в самому реагенті:



Метод набув широкого використання для очистки вентиляційного повітря, яке викидається в атмосферу із робочих приміщень виробництв хімічних волокон. Особливістю цих газів є те, що необхідно очищати зиачні об'єми повітря (до 1 мли. м3 в годину і вище) при відносно невисокій початковій концентрації сірководню (0,1 - 1,5 г/м3) у присутності сірковуглецю, який необхідно вловлювати для повернення у процес на наступній стадії. При цьому повинна забезпечуватись глибока очистка газів від сірководню: залишковий вміст сірководню не повинен переви­щувати 20 мг/м3.

"Авторегенерація" реагенту (окислення) здійснюється повітрям, одночасно з абсорбцією сірководню, тобто разом із стадією очистки. Це дозволяє спростити апаратне оформлення методу.

**2.4. Ферум-содовий метод.** У цьому процесі абсорбцію (хемосорбцію) проводять суспензією гідроксиду феруму в розчині соди, при рН 8,5-9,0 за реакціями;

Н2S + Na2CО3 γ NaHS + NaHCO3;

3 NaHS + Fe(ОН)3 γ Fe2S3 + 3 NaOН + З Н2O

або

3 NaHS + 2 Fe(ОН)3 γ 2 FeS + S + 3 NaOН + З Н2O.

Регенерація поглинювальної суспензії описується рівняннями:

2 Fe2S3 + 6 Н2O + З О2 γ 4 Fe(ОН)3 + 6 S ;

4 FeS + 6 Н2O + 3 O2 γ 4 Fe(ОН)3 + 4 S.

Сульфур, який виділяється на стадії регенерації, відділяють від суспензії на центрифугах. Метод використовується у разі необхідності очистки значних об'ємів газу. Питомі капітальні витрати на очистку 1000 м3 вентиляційного повітря ферум-содовим або лужно-гідрохіноновим методами складають від 0,10 до 0,25 у.о., собівартість очистки 1000 м3 повітря складає від 0,04 до 0,20 у.о.

**2.5. Фосфатний метод** вперше був запропонований фірмою "Шелл дивелопмент" для очистки газів зі значним вмістом сірководню та діоксиду карбону. Як хемосорбент в методі використовують трикалійфосфат. В абсорбері відбувається наступна реакція:

H2S + KН3PО4 γ K2HPО4 + KSH.

Основною перевагою методу є мала летучість активного компоненту розчину та можливість роботи при підвищеній температурі. На відміну від етаноламінової очистки, метод володіє певною вибірковістю поглинання сірководню у присутності діоксиду карбону. При співвідношенні у вихідному газі H2S:CO2 = 1:10 суміш, яка виходить з генератора, має співвідношення 1:30. Тому фосфатний метод іноді використовують для заміни етаноламінового при співвідношенні CO2:H2S понад 4, коли необхідно видалити мінімальні кількості СO2.

Для очистки газів, які не містять діоксиду карбону, часто використовують розчин з концентрацією 40-50% К3Р04; в присутності діоксиду карбону, щоб не допустити утворення бікарбонату, використовують 35%-вий розчин.

Поглинювальна здатність розчину досягає 0,5-0,7 моль кислотних газів на 1 моль солі. Ступінь очистки газів від сірководню фосфатним методом нижча, ніж при використанні етаноламінів: залишковий вміст сірководню після очистки може складати до 1,5 г/м3.

**3. Сухі методи очистки газу від сірководню.**Ці методи включають очистку газів від сірководню окисом феруму, активованим вугіллям та цеолітами. Методи очистки газів, які входять до цієї групи, мають різні можливості і тому використовуються для вирішення різних проблем.

**3.1. Очистка окисом феруму (болотною рудою).** Цей метод є одним із найстаріших, але широко використовується і в наш час. Вперше метод був використаний в Англії. Хімізм очистки газів від сірководню можна представити рівняннями:

Fe2О3 + З Н2S = Fe2S3 + З Н2О

та

2Fe2S3 + 3 О2 = 2 Fe2О3 + 6 S.

У наш час ці стадії об'єднали шляхом додавання необхідної кількості повітря до очищувального газу.

Цей метод забезпечує тонку очистку газу від сірководню (залишковий вміст < 2,0 мг/м3). Важливою перевагою цього методу очистки є низький гідравлічний опір обладнання для очистки газів. Апаратура для проведення процесу проста, але громіздка і вимагає значних капіталовкладень. Експлуатація устаткування ускладнюється складністю відвантаження відпрацьованої маси з апаратів. Очистку газу болотною рудою проводять в баштіпід тиском, близькому до атмосферного. Газ очищається шляхом його пропускання (фільтрування) через шар руди.

В Європі широко використовують очистку газів від сірководню болотною рудою, але до вмісту 20-25 г Н2S на 1 м3. У США віддають перевагу видаленню основної кількості сірководню абсорбційними методами і тільки доочистку проводять рудою.

Сульфур після повного насичення руди випалюють з наступною переробкою SO2 в сульфатну кислоту. Іноді використовують екстракцію сульфуру розчинниками з наступною їх відгонкою та кристалізацією сульфуру. Теоретично 1 кг Fе2O3 при повному перетворенні в сульфід поглинає 0,64 кг сірководню. У більшості випадків, у першому циклі роботи досягається ступінь очистки, яка відповідає 50% теоретичної поглинювальної здатності, у наступних циклах ноглинювальиа здатність прогресивно знижується. Якщо активувати поглинювальну масу шляхом додавання кисню до очищувального газу, то можливо значно збільшити поглннювальну ємність руди - до 2,5 кг/кг оксиду феруму(ІІІ).

**3.2. Очистка активованим вугіллям.** Активоване вугілля не тільки адсорбує сірководень з газової суміші, але і каталізує реакцію окпснення його кисню до елементарного сульфуру:

Н2S + 1/2 O2 γ S + Н2O + 220 кДж.

Якщо очищується газ, який не містить кисень, його додають з таким розрахунком, щоб вихідний газ не містив кисню понад 0,1%.

Складність використання активованого вугілля для очистки газів від сірководню зумовлена тим, що при вловлюванні сірководню вугіллям в присутності кисню основна реакція перетворення сірководню в сульфур супроводжується побічним сильно екзотермічним процесом утворення сульфатної кислоти:

H2S + 2 O2 γ H2SO4 + 790 кДж.

Питома вага побічної реакції, яка проходить в порах активованого вугілля, настільки значна, що виникає небезпека загорання. Цю реакцію каталізують сполуки важких металів, особливо ферум. Для нейтралізації сульфатної кислоти використовують рідкий аміак. Утворені амонійні солі добре вимиваються водою. Аміак може додаватись до системи періодично, на стадії регенерації адсорбенту або безперервно, шляхом примішування його до очищувального газу. В останньому випадку поряд з основною реакцією утворення сульфуру (внаслідок окислення сірководню) на поверхні вугілля відбуваються побічні реакції, в результаті яких утворюється сульфат та карбонат амонію (при наявності в газі діоксиду карбону):

2 NH3 + H2S +2 O2 γ (NH4)2SO3;

2 NH3 + СO2 + H2O γ (NH4)2CO3.

При виборі типу вугілля для вловлювання сірководню слід враховувати, що просочування сорбенту деякими реагентами (наприклад, йодом) значно підвищує сіркоємність активного вугілля та прискорює процес утворення елементарного сульфуру.

Для регенерації насиченого сульфуром вугілля (вимивання сульфуру) часто використовують водний розчин сульфіду амонію, який при взаємодії з сульфуром перетворюється в полісульфід амонію:

(NH4)2S+nS= (NH4)2Sn+1.

Відпрацьований розчин розкладають гострим паром (125°С, 0,2 МПа) з виділенням сульфуру чистотою понад 99,9%:

(NH4)2Sn+1= (NH4)2S + nS.

Сульфід амонію при пропарюванні розкладається, але виділені пари аміаку сірководню конденсуються та повертаються в процес. Вугілля промивають водою, внаслідок чого видаляється сульфат амонію.

**3.3. Очистка ксилолами.**Другим поширеним екстрагентом є ксилоли. Використання ксилолів базується на різкій різниці розчинності сульфуру в них при звичайних та підвищених температурах. Так, при 25°С в 1 м3 ксилолу розчиняється 17 кг сульфуру, а при 100°С - 188 кг. Екстракцію проводять при температурі 110-120°С та тиску 0,25 МПа в потоці екстрагенту, після чого температуру ксилолів понижують до 30°С та кристалізований сульфур відділяють центрифугуванням. Після завершення стадії вилучення сульфуру вугілля пропарюють для видалення ксилолів, промивають водою, в результаті чого видаляють гіпосульфіт та інші продукти реакції, а потім повторюють пропарювання.

**3.4. Очистка цеолітами.** Цеоліти є ефективним засобом очистки газів від сірководню, які не містять кисню. Крім високої адсорбційної ємності до сірководню цеоліти володіють достатньо високою селективністю щодо вилучення сірководню з газової суміші. При співвідношенні в газовій фазі H2S:CО2 = 1:1 адсорбована фаза збагачується сірководнем до 90%. В процесі сумісної очистки газу від сірководню та діоксиду карбону проходить практично повне видалення двох компонентів з газу, після чого CО2 починає витіснюватись із адсорбенту сірководнем.

Значна різниця адсорбційної ємності цеолітів з температурою та тиском дозволяє легко регенерувати адсорбент.

Серед цеолітів загального призначення найкращими адсорбційними та експлуатаційними властивостями володіють цеоліти типу СаА. Цеоліти типу NaA відрізняються низькою швидкістю поглинання та десорбції сполук сульфуру. Цеоліти типу NaX каталізують реакцію окислення сірководню з утворенням сульфуру, який дезактивує адсорбент.

В табл. приведені значення рівноважної статистичної активності цеолітів до сірководню при різних температурах.

Таблиця– Адсорбційна здатність цеолітів до H2S (в г/100 г)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Цео-літ | Темпера-тура,0С | Тиск, кПа |
| 0,07 | 0,13 | 0,33 | 1,33 | 6,65 | 13,3 | 33,0 |
| NаА | 25 | 3,6 | 4,7 | 6,4 | 9,5 | 12,8 | 14,0 | 15,0 |
| 75 | 1,3 | 2,2 | 3,6 | 6,0 | 8,0 | 11,5 | 13,0 |
| 150 | 0,6 | 0,9 | 1,4 | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 9,0 |
| СаА | 25 | 3,0 | 4,8 | 6,8 | 10,0 | 13,6 | 15,0 | 16,2 |
| 75 | 1,3 | 1,7 | 2,7 | 7,2 | 9,6 | 11,8 | 13,2 |
| 150 | 0,3 | 0,4 | 0,7 | 2,2 | 4,3 | 5,5 | 7,4 |
| NаХ | 25 | 2,8 | 4,0 | 7,5 | 10,5 | 14,5 | 16,0 | 16,2 |
| 75 | 1,0 | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 9,5 | 11,8 | 14,0 |
| 150 | 0,0 | 0,2 | 1,3 | 2,0 | 5,5 | 6,2 | 9,2 |

Як зазначено вище всі горючі гази, які містять сірководень або інші сполуки сульфуру, повинні знесірчуватись. Для очистки природного газу від сірководню широко використовують саме цеоліти. Схема такої установки представлена на рис. 1.



1,9 -сепаратори; 2 - фільтр; 3-6 - адсорбери на стадії очистки та регенерації;

7 - теплообмінник; 8 – холодильник; 10 – нагрівам.

*Рис. 1. Схема установки для знесірчения природних газів цеолітами.*

Установка очистки природного газу від сірководню в стаціонарному шарі модифікованих цеолітів складається з чотирьох адсорберів. На схемі з відкритим циклом, природний газ після відділення конденсагу в первинному сепараторі (1) та пилу в фільтрі (2) послідовно проходить через адсорбери (3) і (4), де очищується від сірководню та поступає в газопровід. Адсорбер (4) виконує функції довловлювання, а потім переключається на функції адсорбера (3), коли останній переводиться на стадію регенерації. Частину очищеного газу відбирають та використовують для охолодження адсорбера (5), а після нагрівання - для десорбції газів із адсорбенту в десорбері (6).

В сепараторі (9) з газу регенерації видаляють воду та рідкі вуглеводні, які містяться в природному газі. Після цього газ регенерації використовують як паливо для місцевих потреб. При наявності в газі меркаптанів у схему зі замкнутим циклом включають додатковий абсорбер, який зрошується органічним розчинником. Регенерацію адсорбенту проводять в десорбері підвищенням температури. За рахунок високої адсорбційної ємності цеолітів до сульфурвмісних сполук, економічні показники адсорбційних установок сприятливі.

**4. Очистка газів від сульфурорганічних сполук.**В газах можуть міститись такі органічні сполуки сульфуру: сірковуглець CS2 та сіркоокис вуглецю COS; меркаптани RSH, наприклад, метилмеркаптан CH3SH; тіоетери RSR; сульфоціаналкіии RCNS; тіофенциклічні сполуки C4H4S.

Звичайні методи очистки газів від сполук сульфуру, крім цеолітного, не забезпечують видалення органічних сполук сульфуру. Тому часто використовують їх конверсію до H2Sна каталізаторі при 125-2600С з одночасним зв'язуванням утвореного сірководню сполуками, які входять до складу каталізатора. Як каталізатор використовують суміш гідроксиду феруму та соди. Хімізм процесу характеризується такими реакціями:

CS2 + 2 Н2О = 2 H2S + СО2;

CS2 + 4H2 = 2H2S + CH4;

2 CS2 + 6 Н2 = 4 H2S + С2Н4;

2 Fe(OH)3 + З H2S = Fe2S3 + 6 Н2О;

Na2CO3+ H2S+ + 2 О2 = Na2SO4 + СО2+ Н2О.

Контактна маса складається із зерен розміром від 5 до 15 мм з пористістю 50% і підлягає заміні, якщо температуру необхідно підвищувати вище від 260°С. Присутність у газі рідких вуглеводнів знижує ефективність очистки, тому їх попередньо видаляють активованим вугіллям. Як контактну масу використовують суміш оксидів феруму (каталізатор) і цинку (поглииювач сірководню).