

## ХІНГІДРОННИЙ МЕТОД ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД ГІДРОГЕН СУЛЬФІДУ. РЕГЕНЕРАЦІЯ ПОГЛИНАЛЬНОГО РОЗЧИНУ

© Слюзар А.В., 2012

**Досліджено вплив інтенсивності диспергування хінгідронного поглинального розчину на процес його регенерації у вдосконаленому абсорбері з ковшоподібними диспергаторами. Показано, що швидкість регенерації поглинального розчину в цьому апараті збільшується.**

**Ключові слова:** хінгідронний розчин, регенерація, швидкість, ковшоподібні диспергатори.

**The influence of the dispersion intensity of quinhydrone absorbent solution in the process of regeneration in an improved absorber with scoop-shape dispersant. It is shown that the rate of regeneration of absorbent solution in this unit - increases.**

**Key words :** quinhydrone absorbent solution, regeneration, rate, scoop-shape dispersant.

### Постановка проблеми

Окиснення гідроген сульфїду до сірки в циклічних хімічних (окисних) процесах очищення безкисневих газів відбувається практично повністю на стадії регенерації поглинального розчину. Регенерують розчин переважно киснем повітря [1]. Кисень, який відновлює активність окисника-каталізатора, зумовлює також перебіг реакції утворення натрію тіосульфату, що призводить до зменшення виходу сірки. Відтак вибір оптимальних показників процесу регенерації і апаратурного оформлення процесу зможе позитивно вплинути на швидкість регенерації розчину та зменшення енерговитрат.

### Аналіз попередніх досліджень і публікацій

На процес регенерації поглинального розчину киснем повітря (масообмінний процес з хімічною взаємодією) впливають температура, рН розчину, концентрація окисника в розчині, питома витрата повітря, міжфазна поверхня тощо [1–3].

Вивчення впливу температури на процес очищення кисневмісних газів від гідроген сульфїду хінгідронним методом показало [2], що за підвищення температури від 293 до 313 К швидкість окиснення хемосорбованого  $H_2S$  зростає. Але з підвищенням температури швидкість реакції утворення  $Na_2S_2O_3$  зростає різкіше, ніж швидкість реакції утворення сірки.

З підвищенням концентрації натрію тіосульфату в поглинальному розчині від 0 до 300  $kg/m^3$  швидкість його утворення зменшується. Однак за високих концентрацій цього компонента в розчині спостерігалась неповна регенерація розчину, що пояснювали зменшенням розчинності кисню і швидкості його дифузії [2]. З метою забезпечення високого виходу сірки під час окиснення гідроген сульфїду температурний режим регенерації повинен бути в межах 288...303 К, а концентрація натрію тіосульфату – до 200  $kg/m^3$ .

В абсорбері з ковшоподібними диспергаторами також дослідували вплив рН хінгідронного розчину на ступінь перетворення хемосорбованого гідроген сульфїду на сірку [2]. Результати цих досліджень показали, що за значень рН, більших ніж 9,5, практично весь гідроген сульфїд перетворюється на натрію тіосульфат, і сірка не утворюється. За рН = 8,7...9,0 забезпечуються високі значення як ступеня перетворення хемосорбованого гідроген сульфїду на сірку, так і повноти хемосорбції. Таке значення рН легко підтримувати співвідношенням між  $Na_2CO_3$  і  $NaHCO_3$  у поглинальному розчині. На це співвідношення впливає також ступінь карбонізації поглинального розчину. Збільшення вмісту натрію гідрогенкарбонату в поглинальному розчині можливе за рахунок очищення технологічних газів, які містять, крім гідроген сульфїду, ще і карбону (IV) оксид, особливо за високих тисків. Показано [4], що декарбонізацію розчину доцільно здійснювати окремо від стадії регенерації за дещо вищої витрати повітря і температури.

Дослідження процесу очищення кисневмісних газів від гідроген сульфїду хінгїдронним розчином показали, що ступїнь перетворення і швидкїсть окиснення хемосорбованого гїдроген сульфїду до сїрки зростають лише до концентрації хінгїдрону в розчинї 4...5 кг/м<sup>3</sup>, а потїм – не змінюються. На пїдставї виконаних дослїджень і розрахункїв було показано, що високої активностї хінгїдронного каталїзатора щодо H<sub>2</sub>S досягають завдяки багаторазовому (12...20 раз) переходу його окисної форми у вїдновну і навпаки у регенераторї. Зазначене дало пїдстави рекомендувати для очищення безкисневих газїв концентрацію хінгїдрону в розчинї 5 кг/м<sup>3</sup> як оптимальну[2].

Концентрація гїдроген сульфїду у поглинальному розчинї практично не впливає на швидкїсть його регенерації, що дає змогу достатньо легко регенерувати розчин за будь-якого ступеня насичення поглинального розчину гїдроген сульфїдом[2].

Питома витрата повітря в процесї регенерації поглинального хінгїдронного розчину визначає швидкїсть окиснення хемосорбованого гїдроген сульфїду, а також його кїлькїсть, яка виноситься із регенератора. Із збільшенням питомої витрати повітря швидкїсть окиснення хемосорбованого гїдроген сульфїду зростає, однак збільшується також ступїнь його вїддування в газову фазу. За питомих витрат повітря 15...20 м<sup>3</sup>/кг H<sub>2</sub>S досягають достатньої швидкостї регенерації і невисокого винесення гїдроген сульфїду із регенератора [2].

Одним з найважливіших чинникїв, що впливає на швидкїсть регенерації, є мїжфазна поверхня. В абсорберї з ковшоподїбними диспергаторами поверхня контакту фаз визначається їнтенсивністю диспергування – лїнійною швидкїстю кїнцїв диспергатора та їх кїлькїстю. Із збільшенням значень цих параметрїв зростає мїжфазна поверхня, але разом з тим збільшуються і енерговитрати на диспергування розчину. Здїйснено дослїдження зї встановлення впливу мїжфазної поверхнї на показники регенерації для поглинального розчину складу, кг/м<sup>3</sup>: хінгїдрону 5; натрїю карбонату 10; натрїю тїосульфату 200. Оптимальними є такі параметри їнтенсивностї диспергування: лїнійна швидкїсть кїнцїв диспергатора – 8...10 м/с і кїлькїсть їх 2 шт/м [5]. Подальшї вдосконалення конструкції диспергатора і горизонтального абсорбера з ковшоподїбними диспергаторами (абсорбер ГАКД) загалом [6] показали, що за рахунок оптимїзації гїдродинамїки руху рїдини в диспергаторї досягають зменшення питомих енерговитрат на диспергування, а за рахунок оптимїзації конструкції абсорбера – збільшення мїжфазної поверхнї.

**Метою роботи** було дослїдження впливу їнтенсивностї диспергування на регенерацію хінгїдронного поглинального розчину у вдосконаленому абсорберї ГАКД.

### **Методика проведення дослїджень і анализїв**

Вплив мїжфазної поверхнї на кїнетик у окиснення хемосорбованого гїдроген сульфїду дослїджували на укрупненїй лабораторнїй установцї з використанням вдосконаленого абсорбера ГАКД з такими розмірами: дїаметр 0,5 м, довжина 0,5 м і дїаметр диспергаторїв 0,2 м.

Дослїдження здїйснювали для значень лїнійної швидкостї кїнцїв диспергаторїв 7,0; 8,6; 10,0 і 12 м/с та їх кїлькостї 2, 4, 6 і 8 штук на метр довжини апарату. Незмінними параметрами були: температура – 293 К; початкова концентрація хемосорбованого сїрководню в розчинї – 1,2 кг/м<sup>3</sup>; час регенерації – 120 с; склад поглинального розчину, кг/м<sup>3</sup> : натрїю карбонат 10, хінгїдрон 5 і натрїю тїосульфат 250. Окиснювали хемосорбований гїдроген сульфїд у поглинальному розчинї киснем повітря, який заповнював вільний об'єм абсорбера. Опис роботи установкї і методик виконання дослїджень та анализїв наведено в роботї [5]. За результатами дослїджень визначали ступїнь регенерації розчину, ступїнь та швидкїсть окиснення хемосорбованого гїдроген сульфїду, ступїнь його вїддування в газову фазу.

### **Результати дослїджень і їх обговорення**

Аналіз результатїв дослїджень (таблиця) показує, що із збільшенням лїнійної швидкостї і кїлькостї диспергаторїв швидкїсть окиснення хемосорбованого гїдроген сульфїду збільшується нерївномїрно. Так, із збільшенням лїнійної швидкостї кїнцїв диспергаторїв швидкїсть окиснення спочатку (до 10 м/с) рїзко зростає, а потїм практично не змінюється. Приблизно така ж картина спостерїгається із збільшенням кїлькостї диспергаторїв.

Однакової швидкостї окиснення за час регенерації ( $\tau$ , год) можна досягти, змінюючи сїввїдношення лїнійної швидкостї ( $V_{\text{лїн}}$ , м/с) і числа диспергаторїв ( $S$ , шт/м). Наприклад, швидкїсть окиснення хемосорбованого сїрководню  $5,3 \cdot 10^{-4}$  кг/с $\cdot$ м<sup>3</sup> досягається за  $V_{\text{лїн}} = 12,0$  м/с і  $S = 2$  шт/м або  $V_{\text{лїн}} = 10$  м/с і  $S = 4$  шт/м і т.д.

Критерієм вибору оптимального співвідношення  $V_{\text{лін.}}$  і  $S$  може бути величина умовних енерговитрат ( $N$ , кВт·год) на диспергування розчину, яка визначається за емпіричним рівнянням

$$N = 2,13 \cdot 10^{-5} \cdot V_{\text{лін.}}^{1,82} \cdot S \cdot \tau.$$

Порівняння швидкості окиснення хемосорбованого гідроген сульфіді і енерговитрат на диспергування розчину показує, що оптимальна лінійна швидкість перебуває в межах 8...10 м/с, а кількість диспергаторів 3...4 шт/м (див. таблицю).

### Вплив інтенсивності диспергування розчину на показники регенерації розчину

К-сть диспергаторів, шт/м	Лінійна швидкість, м/с	Концентрація $H_2S$ після окиснення в		Ступінь регенерації розчину, %	Ступінь віддування $H_2S$ , %	Ступінь окиснення $H_2S$ , %	Швидкість окиснення, $\frac{кг}{с \cdot м^3} \cdot 10^4$	Енерговитрати на диспергування, кВт·год
		розчині, $кг/м^3$	газі, $кг/м^3$					
2	7,0	0,61	183	49,2	4,8	95,2	3,8	$2,24 \cdot 10^{-4}$
	8,6	0,51	130	57,5	2,4	97,6	4,6	$3,82 \cdot 10^{-4}$
	10,0	0,44	46	63,3	0,6	99,4	5,1	$5,65 \cdot 10^{-4}$
	12,0	0,41	35	65,8	0,5	99,5	5,30	$9,07 \cdot 10^{-4}$
4	7,0	0,54	150	55,0	2,3	97,7	4,4	$4,48 \cdot 10^{-4}$
	8,6	0,47	86	60,8	1,3	98,7	4,9	$7,64 \cdot 10^{-4}$
	10,0	0,41	34	65,8	0,5	99,5	5,3	$1,13 \cdot 10^{-3}$
	12,0	0,39	33	67,5	0,4	99,6	5,5	$1,82 \cdot 10^{-3}$
6	7,0	0,50	86	58,3	1,2	98,8	4,6	$6,72 \cdot 10^{-4}$
	8,6	0,44	49	60,0	0,7	99,3	4,6	$1,14 \cdot 10^{-3}$
	10,0	0,40	36	66,7	0,4	99,6	5,4	$1,70 \cdot 10^{-3}$
	12,0	0,38	30	68,3	0,3	99,7	5,6	$2,72 \cdot 10^{-3}$
8	7,0	0,41	37	65,8	0,4	99,6	5,3	$8,96 \cdot 10^{-4}$
	8,6	0,36	28	70,0	0,3	99,7	5,7	$1,53 \cdot 10^{-3}$
	10,0	0,35	26	70,8	0,3	99,7	5,8	$2,25 \cdot 10^{-3}$
	12,0	0,34	25	71,7	0,3	99,7	5,9	$3,63 \cdot 10^{-3}$

На основі проведених досліджень встановлено також залежність ступеня віддутого і окисненого гідроген сульфіді від лінійної швидкості для різної кількості диспергаторів. Із збільшенням інтенсивності диспергування розчину зменшується кількість віддутого сірководню. За значення концентрації  $H_2S$  у регенованому розчині, меншому за  $0,45 \text{ кг/м}^3$ , його концентрація в газовій фазі не перевищує санітарної норми, а частка віддутого в газову фазу становить  $0,4...0,5\%$

Як і очікувалось, спостерігається незначне підвищення швидкості окиснення гідроген сульфіді (регенерації розчину) в абсорбері ГАКД порівняно з абсорбером з попередньою конструкцією диспергатора, що можна пояснити збільшенням кількості окисненого гідроген сульфіді за рахунок більшої міжфазної поверхні за тих самих геометричних розмірів абсорбера. Загалом застосування абсорбера ГАКД дає змогу дещо (на 7–12 %) зменшити питомі енерговитрати на диспергування розчину.

1. Яворський В. Технологія сірки і сульфатної кислоти: Підручник. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2010. – 404 с. 2. Калимон Я.А. Теоретичні основи і технології очищення газів і рідин від сульфідної сірки: Автореф. дис... д-ра техн.наук: 05.17.01. – Львів, 1999. – 32 с. 3. Яворський В.Т., Менковський М.А., Мельник В.Ф., Кальмон Я.А., Коноваленко З.А. Регенерація поглинального розчину при очистці газів від сероводорода з отриманням елементарної сери // Хімічна промисловість. – 1978. – № 7. – С.44–46 (524–527). 4. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Чайко Н.Й., Знак З.О. Дослідження процесу декарбонізації поглинального хінгидронного розчину // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». – Одесса, 2001. – Т.2. – С.306–308. 5. Калимон Я.А. Регенерація поглинального розчину в процесі очищення природних сірководневих газів // Вісник Нац. ун-ту «Львівська політехніка». – 1997. – № 33. – С. 51–53. 6. Яворський В.Т., Калмиков В.В., Калимон Я.А. Дослідження роботи диспергатора рідини ковшоподібної форми на стендовій установці // Хімічна промисловість України. – 2006. – № 4. – С.24–28.