

УДК 661.566

ФОТООКИСНЕННЯ ОКСИДУ АЗОТУ (II) КИСНЕВМІСНИМИ РАДИКАЛАМИ

КОРЖИК Л.В., СТОЛЯРЕНКО Г.С.

Черкаський державний технологічний університет

Оксиди азоту є одними з найшкідливіших викидів, які забруднюють повітряний басейн в районах розміщення заводів, що виробляють неконцентровану азотну кислоту. Агрегати виробництва неконцентрованої азотної кислоти, що працюють в СНД і Україні мають ряд істотних недоліків: низький ступінь переробки оксидів азоту в колоні абсорбції, висока концентрація NO_x в хвостових нітрозних газах.

Метод кислоти абсорбції не дозволяє забезпечити в хвостових нітрозних газах на виході з колони абсорбції концентрацію оксидів азоту нижче 0,08 % об. NO і 0,001% об. NO_2 , що значно перевищує ГДК і викликає необхідність застосування очищення відхідних газів.

На вітчизняних заводах, зокрема і на Черкаському ВАТ "Азот", використовується неселективне і селективне каталітичне очищення відхідних газів від оксидів азоту, яке полягає у відновленні останніх природним газом або аміаком на каталізаторі. Оксиди азоту відновлюються до нетоксичних компонентів, таких як молекулярний азот та водяна пара.

Процес неселективного відновлення відбувається в середовищі, яке містить до 4% об. кисню. Тому, крім безпосереднього відновлення, метан додатково витрачається ще на реакцію окиснення, що призводить до невиробничих витрат відновлювача. Крім того, хвостові нітрозні гази після стадії абсорбції необхідно підігрівати до температури запалення каталізатора. Це також призводить до підвищення витрат метану.

У процесах селективного каталітичного очищення газ-відновлювач (аміак) взаємодіє лише з оксидами азоту, тому його витрата менше. Температура очищеного газу на виході з каталітичного реактора нижча, ніж у процесі високотемпературного очищення. Це дозволяє використовувати більш просте і дешеве устаткування для рекуперації енергії.

Недоліками процесу є те, що окрім основних реакцій відновлення оксидів азоту, на каталізаторі протікає реакція окиснення аміаку киснем. Тому для досягнення ступеню очищення не менше 96 % подача аміаку проводиться вище стехіометричної кількості на 30 %. Вміст аміаку в очищеному газі становить близько 0,01 % об., що призводить до можливості утворення і відкладення нітриту та нітрату амонію в трубопроводах і устаткуванні, розташованих за каталітичним реактором. Для запобігання цього очищені хвостові гази викидаються в атмосферу з температурою не нижче 180-200 °С.

Ще одним важливим недоліком методів каталітичного відновлення є їх направленість на руйнування, а не утилізацію цінних компонентів.

Таким чином, каталітичне очищення відхідних газів поряд з високою ефективністю має цілу низку вагомих недоліків, які потребують свого вирішення. Серед них:

- використання дефіцитних матеріалів (каталізатор містить паладій);

- виробничі (відновлення оксидів азоту) та невиробничі (зв'язування кисню) витрати природного газу;

- витрати на підігрів відхідних газів до температури запалення каталізатора;

- направленість каталітичного очищення на руйнування, а не утилізацію цінних компонентів (наприклад, отриманням кінцевого продукту – азотної кислоти) [1].

Лімітуючою стадією процесу переробки оксидів азоту в неконцентровану азотну кислоту є стадія окиснення оксиду азоту (II). Понижений вміст оксиду азоту (II) та низький ступінь окиснення на верхніх тарілках абсорбційної колони потребує великих окиснювальних об'ємів. З метою інтенсифікації стадії газофазного окиснення пропонується кілька шляхів:

1) збагачення потоку нітрозних газів киснем;

2) використання каталітичних методів окиснення оксиду азоту;

3) збагачення потоку нітрозних газів озоно – повітряною сумішшю;

4) застосування фотоактивації.

Збагачення киснем економічно недоцільне, воно призводить до невідрядно великих витрат чистого кисню і на практиці частково застосовується лише в тих випадках, де є виробництва технічного чистого кисню.

Каталітичні методи окиснення оксиду азоту малоефективні через дезактивуєчу здатність парів води і азотної кислоти; для будь-яких відомих каталізаторів швидкість процесу окиснення NO за присутності парів води падає на декілька порядків, що призводить до технічної недоцільності каталітичного окиснення мікродомішок NO .

Третій шлях пов'язаний із застосуванням озону. Застосування озону, ефективного окислювального агенту для прискорення процесу переробки оксидів азоту в слабку азотну кислоту вивчалися для реакцій, що протікають як в газовій, так і в рідинній фазах [2].

Широке застосування озону в промислових масштабах гальмується великими енергетичними затратами і низьким енергетичним виходом по активному окиснювачу, який синтезується в промислових озонаторах.

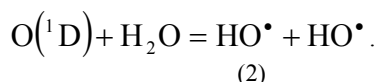
Четвертий метод пов'язаний з використанням атомарного кисню та кисневмісних радикалів в якості окиснювальних агентів. На відміну від озонного методу отримання кисневмісних радикалів, синтез останніх УФ-опроміненням з низькою довжиною хвилі дозволяє оминати відомі недоліки газофазних [3] та гетерофазних [4] озонних процесів: низький коефіцієнт розчинності озону у воді, високі енергетичні затрати на отримання озону.

Процес залежить від порогової довжини хвиль з утворенням атомарного кисню $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}(^1\text{D})$ і $\text{O}(^1\text{S})$:



При $\lambda \leq 2424 \text{ \AA}$ по реакції (2) отримуються $O(^3P)$; при $\lambda \leq 1750 \text{ \AA}$ - $O(^1D)$; при $\lambda \leq 1332 \text{ \AA}$ - $O(^3P)$ і $O(^1S)$ [3].

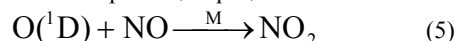
Синтез коливально-збуджених атомів $O(^1D)$ або $O(^1S)$ дає можливість отримання кисневмісних радикалів за високошвидкісними реакціями з водою:



Окрім цього радикали HO^\bullet і HO_2^\bullet утворюються також з високим квантовим виходом при розкладанні води в умовах вакуумного ультрафіолету при довжині хвилі $\lambda \leq 1470 \text{ \AA}$:



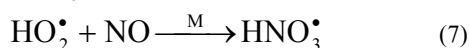
Коливально-збуджені радикали $O(^1D)$, HO^\bullet і HO_2^\bullet при будь-яких концентраціях практично миттєво (10^{-2} - 10^{-4} с) вступають в реакцію з оксидом азоту (II), незважаючи на мікроконцентрації останнього.



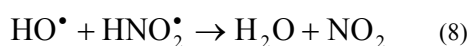
Синтез азотної кислоти здійснюється за наступним механізмом:



$$(k_6 = 1,8 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$$



$$(k_7 = 7,8 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$$



$$(k_8 = 3,6 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$$



$$(k_9 = 1,8 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$$

Було поставлено завдання по вивченню можливості інтенсифікації процесу окислення і переробки оксиду азоту (II) в азотну кислоту шляхом синтезу кисневмісних радикалів безпосередньо в абсорбційній зоні із залишкового кисню і парів води. У даній роботі радикали синтезувалися шляхом обробки реакційної зони імпульсним ультрафіолетовим випромінюванням.

В процесі досліджень радикали синтезувалися в потоці газової суміші, що моделює склад газу на верхніх тарілках абсорбційної колони (концентрації оксидів азоту NO і NO_2 складали 0,1 і 0,002 % об. відповідно), шляхом обробки реакційної зони вакуумним ультрафіолетовим випромінюванням.

Технічно довжини хвиль вакуумного ультрафіолету для фотохімічної обробки отримували при використанні водневої лампи і вікон з фториду літію. Моделювання складу газу здійснювалося на базі стандартизованих сумішей.

Визначення вмісту NO і NO_2 в газі на виході із реактора здійснювалося фотокалориметричним методом із застосуванням реактиву Грісса та паралельно контролювалося спектрофотометричним методом на СФ - 46.

Час перебування газу в зоні опромінення змінювався за рахунок зміни витрати газу від 0,25 до 0,45 с (час перебування нітрозного газу в міжтарілчастому просторі абсорбційної колони). Фотоокиснення сухого нітрозного газу, що моделює склад газу в міжтарілчастому просторі останніх тарілок колони абсорбції дозволяє підвищити ступінь окиснення ($NO_2/(NO+NO_2)$) без обробки $\alpha_0 = 0,1-0,14$ %

до $\alpha_p = 26-45$ % з використанням фотоактивації (табл.1).

Таблиця 1 – Фотоокиснення оксиду азоту (II) низьких концентрацій (0,08 % об. NO і 0,002 % об. NO_2) в системі газ - газ

№ п/п	Час кон-такту, с	Концентрація NO , $C_{NO} \cdot 10^{-3}$, мг/м ³	Концентрація NO_2 , $C_{NO_2} \cdot 10^{-3}$, мг/м ³	Ступінь окиснення без обробки α_0 , %	Ступінь окиснення з обробкою α_1 , %
1	0,25	0,205	0,867	0,079	26,61
2	0,303	0,537	0,384	0,093	31,80
3	0,35	0,499	0,4682	0,107	37,93
4	0,4	0,4808	0,5134	0,121	41,05
5	0,45	0,478	0,5935	0,134	44,67

Фотоактивація нітрозного газу при однаковому ступені ультрафіолетового опромінювання у присутності парів води дозволяє досягти ступеня окиснення 80-90 % проти 0,97 % (без використання фотоактивації, табл. 2).

Таблиця 2 – Фотоокиснення оксиду азоту (II) низьких концентрацій (0,08 % об. NO і 0,002 % об. NO_2) в системі газ - вологий газ

№ п/п	Час кон-такту, с	Концентрація NO , $C_{NO} \cdot 10^{-3}$, мг/м ³	Концентрація NO_2 , $C_{NO_2} \cdot 10^{-3}$, мг/м ³	Ступінь окиснення без обробки α_0 , %	Ступінь окиснення з обробкою α_1 , %
1	0,20	0,864	0,2444	0,956	15,39
2	0,22	0,7526	0,4415	0,96	27,67
3	0,25	0,450	0,883	0,965	56,13
4	0,30	0,368	1,0124	0,97	64,19
5	0,4	0,0817	1,5504	0,978	92,52

Як видно з результатів наведених у таблиці 2 метод фотоактивації дозволяє досягнути ступеню окиснення до 92,52 % при часу перебування газу в зоні опромінення 0,4 с. Подальше збільшення часу перебування газу в зоні контакту призводить до зниження ступеню окиснення, що пояснюється переважаним впливом реакцій руйнування вільного NO_2 під дією ультрафіолетового опромінення.

Високий вихід по реакціях (5) - (8) призводить до практично повного перетворення NO_x .

Отримані результати дозволяють запропонувати використання даного методу для технології отримання розбавленої азотної кислоти. Для цього пропонується встановити додаткову абсорбційну колону і вмонтувати ультрафіолетові лампи низького тиску ($10^{-2} - 10^2$ Па) над тарілками колони як це зображено на рисунку 1.

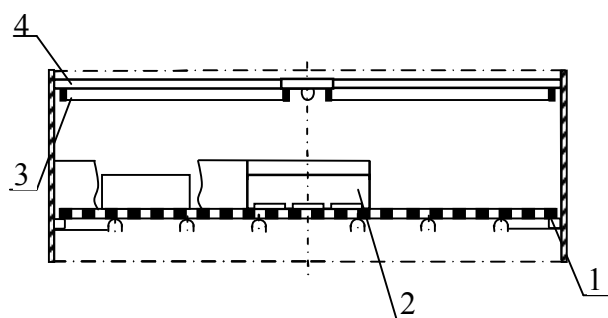


Рисунок 1 – «Світла» тарілка:

1- ситчата тарілка; 2- переливний пристрій;
3- УФ-лампа; 4- захисний пристрій.

Забезпечення повного і швидкого окиснення NO в NO_2 дозволить знизити вміст NO_x у газах, що відходять, і підвищити концентрацію продукційної кислоти. Завдяки більш повній переробці оксидів азоту в продукційну кислоту дана технологія дозволить зменшити собівартість однієї тони азотної кислоти майже на 12 % порівняно з існуючою технологією.

Таким чином, метод фотокаталітичної імпульсної обробки нітрозних газів може бути використаний у виробництві неконцентрованої азотної кислоти, що дозволить ліквідувати каталітичне відновне очищення газів з попутним отриманням додаткової кількості продукційної азотної кислоти.

Для реалізації запропонованого методу у схемі отримання розбавленої азотної кислоти пропонується хвостові нітрозні гази після абсорбційної колони та рекуперативної енергії стиснення в газотурбінному агрегаті направляти в додаткову абсорбційну колону із вмонтованими на тарілках УФ-лампами низького тиску ($10^{-2} - 10^2$ Па).

ЛІТЕРАТУРА

- 1 Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности /Под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1985. – 400 с.
- 2 Столяренко Г.С. Хемодеструкция озона и гетерофазные окислительные процессы.//Сборник научных трудов международной научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Одесса – 2001 – том №1 – с.161-164.
- 3 Пицхелаури Е.Н, Кобозев Н.М. и др. Новый высокоэффективный метод сверхглубокой очистки газов от окислов азота в некоторых современных производствах// Прикладные исследования в области химии неорганических перекисных соединений. – Рига: Сб. науч. тр. РПИ. – 1974. –С.192-200.
- 4 Столяренко Г.С. Теоретические основы гетерофазных озонных процессов и технология денитрификации газовых потоков// Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – Черкассы, 2000.
- 5 Окабе Х. Фотохимия малых молекул: Пер. с англ. – М.: Мир, 1981.

УДК 661.56.4

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ УЛУЧШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТЫ АГРЕГАТОВ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ 7,3 АТМ

МОРОЗ Н.А., ВОРОЖБИЯН М.И., КОБЗЕВ А.В. *, МАРКОВА Н.Б.*, КРАВЧЕНКО В.В. **

Украинская государственная академия железнодорожного транспорта

*НТУ «Харьковский политехнический институт»

**ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот»

Розглянута проблема інтенсифікації процесу кислотоутворення у виробництві неконцентрованої азотної кислоти в агрегатах УКЛ. Була проведена реконструкція агрегату з установкою додаткового окислювача на вході нітрозного газу в абсорбційну колонну, що дало позитивний результат. Також пропонується використовувати явище гідродинамічної кавітації для поліпшення показників процесу виробництва азотної кислоти.

Рассмотрена проблема интенсификации процесса кислотообразования в производстве неконцентрированной азотной кислоты в агрегатах УКЛ. Была проведена реконструкция агрегата с установкой дополнительного окислителя на входе нитрозного газа в абсорбционную колонну, что дало положительный результат. Также предлагается использовать явление гидродинамической кавитации для улучшения показателей процесса производства азотной кислоты.

The problem of intensification process of acid formation in the production of non-concentrated nitric acid in the unites «UKL» was considered. The reconstruction of unite with the insnalation of additional oxidant during entering of nitros gas in the absorption column, which gase the positive result, was done. The event of hydrodynamic cavitation for improvement process results of in the production of nitric acid is preferred to use.

Процесс производства неконцентрированной азотной кислоты является весьма сложным как с точки зрения физикохимии, так и самой технологии процесса. Существующие производства неконцентрированной азотной кислоты в агрегатах типа УКЛ, являясь наиболее удачными, на сегодняшний день не полностью реализуют свой потенциал. Задача наших исследований состояла в том, чтобы с использованием имеющегося оборудования с минимальными затратами оптимизировать процесс подготовки нитрозного газа к абсорбции и проводить процесс кислотообразования в

абсорбционной колонне с максимальной эффективностью. Исходя из вышепоставленных задач, на сегодняшний день, за счет установки дополнительного окислителя второй ступени с насадкой достигнуто повышение парциального давления диоксида азота на входе в абсорбционную колонну (АК) и повышение концентрации продукционной кислоты (см. таблицу), т. к. исключена зона окисления оксида азота (II) растворами азотной кислоты в нижней зоне абсорбционной колонны. Данная зона составляет 3-5 тарелок.

Таблица – Результаты обследования агрегата УКЛ до и после реконструкции

Нагрузка по NH ₃ , м ³ /ч	Расход ГОВ, м ³ /ч	Газ на входе в дополнительный окислитель		Газ на входе в абсорбционную колонну		Газ на выходе из абсорбционной колонны		Концентрация продукционной азотной кислоты, %мас.
		NO _x , %об.	α _{ок} , %	NO _x , %об.	α _{ок} , %	NO _x , %об.	α _{ок} , %	
Результаты обследования агрегата УКЛ №3 без дополнительного окислителя								
6106	5,40	–	–	7,33	77,47	0,120	43,33	58,20
6109	5,40	–	–	7,05	74,83	0,090	43,25	58,40
6127	5,40	–	–	7,25	76,34	0,100	45,30	58,30
6172	5,20	–	–	7,10	77,23	0,110	44,30	58,20
6172	5,20	–	–	7,13	74,54	0,115	43,50	58,60
Средние значения								
6137	5,32	–	–	7,17	76,08	0,107	43,93	58,34
Результаты обследования агрегата УКЛ №3 с дополнительным окислителем								
6048	5,30	7,17	76,34	7,20	87,30	0,085	54,50	59,20
6040	5,30	7,40	77,26	6,80	85,67	0,084	53,70	59,30
6051	5,30	7,50	76,89	6,92	85,90	0,083	52,83	59,00
6126	5,31	7,69	77,90	7,03	84,69	0,084	51,85	59,10
6130	5,30	7,52	76,64	7,40	85,80	0,081	54,90	59,10
Средние значения								
6079	5,30	7,46	77,00	7,07	85,87	0,083	53,56	59,10

Улучшение основных показателей происходит за счет использования развитой поверхности насадочных элементов в окислителе второй ступени. Гомогенно-гетерогенный характер реакции окисления оксидов азота, при этом, позволил получить приращение окисленности газа (отношение NO_2 к сумме NO_x) после окислителя порядка 10 %. Это в свою очередь позволило увеличить истинный абсорбционный объем и, как следствие, уменьшить содержание NO_x на выходе из колонны.

Статистические данные, обследований промышленных агрегатов, полученные за период 2007-2008 г.г., свидетельствуют о позитивной роли окислителя 2-й ступени. Окисленность повысилась с 75 % до 85 %, а концентрация кислоты увеличилась на 0,5 %, при снижении содержания NO_x в отходящих газах на 10-15 %. Предложения по реконструкции узла подготовки газа содержали рекомендации по окислителю 2-й ступени с размещением в нем насадочных элементов колец Палля $35 \times 35 \times 0,8$ мм., но, учитывая финансовые возможности предприятия, при реконструкции в качестве окислителя был выбран имеющийся в наличии аппарат с $\varnothing 3,2$ м и высотой загрузки насадки 1,5 м, загруженная насадка была с худшими характеристиками развитой поверхности (кольца Палля $50 \times 50 \times 1$ мм). Исходя из вышеизложенного, если бы были выполнены рекомендации в полной мере, то эффект был бы значительнее. В этом плане надеемся на внедрение всех рекомендаций при последующей реконструкции очередного агрегата данного производства.

Учитывая процессы, которые протекают в абсорбционной колонне, а также особенность конструкции колонны (отвод тепла с нижней части колонны), нами было предложено перераспределить жидкую фазу – т.е. количество орошаемой воды в абсорбционной колонне было предложено подавать в верхнюю часть и на 18-ю тарелку. Кроме этого была перераспределена подача добавочного воздуха в АК под 12-ю тарелку и в куб колонны в определенном соотношении. При этом изменившийся по высоте вектор концентрации азотной кислоты потребовал изменить место ввода кислого конденсата из холодильника-конденсатора.

Данное перераспределение потоков жидкой и газовой фаз было выполнено на основании теоретической проработки процесса кислотообразования, т.е. проведения расчета с учетом равновесных данных, что позволило оптимизировать процесс кислотообразования в самой АК как за счет окислительных процессов, так и чисто абсорбционных. Разработанные и предложенные рекомендации нашли свое внедрение на ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот» и значительно улучшили показатели работы агрегата.

С внедрением окислителя 2-й ступени произошло перераспределение окислительно-восстановительных процессов в нижней части колонны, что требует дополнительного ввода в зону выше 12-й тарелки кислорода воздуха. С этой целью нами были проведены исследования, которые показали целесообразность повышения количества подаваемого воздуха в район 12-й тарелки в объеме $500 \text{ м}^3/\text{час}$. Особенно это важно при повышенных нагрузках выше $6200 \text{ м}^3/\text{час}$ по аммиаку.

При нагрузке по аммиаку менее 6000 м^3 роль данного фактора менее значительна. Это даст возможность улучшить показатели, как по концентрации продукционной кислоты, так и по содержанию NO_x в отходящих газах, при этом необходимо учитывать сложность одновременного улучшения в значительной степени этих показателей. Следует либо стремиться увеличить концентрацию продукционной кислоты при стабильном содержании NO_x после колонны, либо при стабильной концентрации кислоты снижать содержание NO_x .

На сегодняшний день с нашей точки зрения есть возможность интенсифицировать процесс кислотообразования с помощью использования новейших достижений в области использования свойств воды, которые она приобретает после эффекта гидродинамической кавитации. Нами были проведены лабораторные исследования с использованием на орошение АК воды, подвергшейся кавитационной обработке, в результате было подтверждено мнение ряда авторов по изменению свойств воды. Возникновение эффекта кавитации, как правило, сопровождается:

- электризацией пузырьков на границе между жидкой и газовой средами;
- фазовыми переходами, которые протекают на поверхности кавитационных пузырьков;
- интенсивным перемешиванием технологических реагентов в областях турбулентных зон;
- рядом окислительно-восстановительных реакций, которые идут в воде между растворенными веществами и продуктами расщепления воды, возникающими в кавитационных пузырьках и переходящими в раствор после их захлопывания;
- образованием свободных радикалов, полимеризацией и т.д. [1, 2, 3].

Как следствие из вышеперечисленных процессов, вода приобретает новые свойства, что придает возможность использовать эти свойства в химических процессах с целью синтеза веществ что, по нашему мнению, позволяет ускорить процесс кислотообразования, и это нашло свое отражение в таком показателе, как степень абсорбции оксидов азота, который при исследованиях (с использованием кавитированной воды вместо обычной) увеличивается с 10 % до 15 %. Исследования в данном направлении продолжаются. В настоящее время проводится подготовка к промышленным испытаниям в цехе азотной кислоты на ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот», суть которых заключается в использовании для абсорбции кавитированной воды с целью определения влияния на интенсивность процесса кислотообразования. Планируется подать жидкую фазу (конденсат) в промежуточную емкость через дроссельное устройство, в котором будет создаваться режим развитой кавитации. Из промежуточной емкости, подготовленная (кавитированная) вода будет подаваться на промышленную абсорбционную колонну, на 18-ю тарелку.

Результаты промышленных испытаний ожидаются к концу 2008 года. На основании этих испытаний будут выданы рекомендации по улучшению процессов кислотообразования агрегатов УКЛ.

Выводы:

1. Установлено в промышленных условиях положительное влияние гомо-гетерогенных процессов на окисление оксидов азота был получен положительный эффект по подготовке нитрозного газа к абсорбции за счет установки окислителя 2-й ступени.

2. Перераспределение газо-жидкостных потоков в абсорбционном узле обеспечило максимальную интенсивность массообменных процессов по высоте абсорбционной колонне на существующем оборудовании.

3. Результаты экспериментальных исследований по влиянию кавитационного эффекта на абсорбционные способности растворов азотной кислоты позволили проводить работы по созданию опытно-промышленной

установки на ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот».

ЛІТЕРАТУРА

1. Ивченко В.М., Кулагин В.А., Немчин А.Ф. Кавитационная технология – Красноярск: издательство Красноярского университета, 1990-200 с.
2. Ивченко В.М. Гидродинамика многофазных жидкостей - кавитация. Красноярск: КПИ, 1980.
3. Ивченко В. М. Элементы кавитационной технологии Гидродинамика больших скоростей. Красноярск: КПИ, 1982.

УДК 661.097.36

ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ БЕЗКИСЕНЬВМІСНИХ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ ХІНГІДРОННИМ МЕТОДОМ

ЯВОРСЬКИЙ В.Т., СЛЮЗАР А.В., КАЛИМОН Я.А.

Національний університет «Львівська політехніка»

Вивітлено стан і перспективи виробництва газової сірки в Україні. Дано характеристику хінгидронному методу очищення газів від сірководню. Обґрунтовано його переваги і недоліки. Запропоновано для хемосорбції сірководню застосовувати хінгидронний поглинальний розчин з підвищеною концентрацією натрію тіосульфату для використання його, як відпрацьованого, у виробництві полімерної сірки. На базі проведених досліджень запропоновано і описано технологічну схему очищення безкисеньвмісних газів від сірководню.

Отображено состояние и перспективы производства газовой серы в Украине. Дана характеристика хингидронному методу очистки газов от сероводорода. Обосновано его преимущества и недостатки. Предложено для хемосорбции сероводорода применять хингидронный поглотительный раствор с повышенной концентрацией натрия тиосульфата для использования его, как отработанного, в производстве полимерной серы. На базе проведенных исследований предложена и описана технологическая схема очистки безкислородных газов от сероводорода.

State and prospects of production of gaseous sulphur in Ukraine is reflected. The characteristic of quihydron method of gases purification from hydrogen sulphide is given. Grounded his advantages and deficiencies. It is offered to for a chemisorption the hydrogen sulphide to apply quihydron solution with the enhanceable concentration of sodium thiosulphate for the use of him, as a waste, in the production of polymeric sulphur. On the base of the conducted investigations offered and described technological scheme of gases purification from hydrogen sulphide.

Обсяг світового виробництва сірки становить більше 60 млн. тон в рік і основну його частку забезпечує газова або супутна сірка. Її одержують під час очищення природних або технологічних газів від сірководню. Світовий ресурс сірки в цих газах у десятки разів перевищує потреби в ній та сульфатній кислоті. Утилізація навіть частини сірки цих газів може повністю задовольнити потреби країн у сірковмісних продуктах. Очищення газів від сірководню має також величезне екологічне значення.

Промислове значення для одержання сірки мають сірководеньвмісні природні та технологічні гази нафтопереробної і коксохімічної галузей. Вентиляційні гази цих та інших підприємств, із-за низького вмісту сірководню, не розглядають як джерела сірки. Їх очищення необхідне тільки з екологічної точки зору.

Супутню сірку в Україні виробляють всього на трьох з шести нафтопереробних та трьох з тринадцяти (на 6-ох інших продуктом сіркоочищення є сульфатна кислота) коксохімічних підприємствах. Сумарний

річний об'єм виробництва становить у середньому 40-50 тис. т сірки. Розвіданих і готових до експлуатації родовищ природного газу, які містять сірководень, в Україні є небагато, установок одержання сірки з сірководеньвмісного природного газу - немає.

Часто на діючих установках здійснюють «умовне» сіркоочищення без одержання сірки або сульфатної кислоти. Так, на Локачинському газовому промислі Волинської обл. для очищення природного газу використовують установку американської компанії BSI Industries. Шляхом адсорбційно-десорбційних операцій природний газ очищають від сірководню, а концентрований сірководневий газ після регенерації адсорбційних колон подають на власну газотурбінну установку, де сірководень окиснюється до шкідливого сірки(IV) оксиду, який з димовими газами попадає в атмосферу. За нашими підрахунками щодоби в атмосферу викидають 2640 кг SO₂. Такі ж операції часто застосовують на тих коксохімічних і нафтопереробних підприємствах, де потрібно

очишувати низькоконцентровані за сірководнем і невеликі за об'ємом газу.

У газо-, нафтопереробній та нафтохімічній промисловості під час перероблювання великих об'ємів сировини найчастіше використовують поєднання станоламінового методу очищення газів від сірководню з методом Клауса для одержання сірки. Головними недоліками такої технології є: багатостадійність; низький ступінь конверсії сірководню в елементну сірку (98-99%), що змушує застосовувати додаткові каталітичні стадії очищення відхідних газів; низький ступінь використання теплоти технологічних потоків; економічна недоцільність використання методу на установках низької продуктивності через втрату автотермічності.

Традиційно в газовій промисловості склалось так, що всі затрати на очищення природного газу від сірководню, а інколи і перероблювання останнього в сірку, відносять до собівартості видобування природного газу. Це умовно зменшує собівартість одержання сірки з концентрованого сірководню і зумовлює низьку ціну (35-45\$/т). Очевидно, саме тому, незважаючи на екологічну шкоду, виробники не інвестують кошти в установки очищення газів від сірководню і одержання сірки.

За методом Клауса можна одержати головні товарні сорти сірки - грудкову, рідку або гранульовану (формову). Для виробництва сульфатної кислоти, які є основними споживачами сірки (більше 80%), такий продукт повністю придатний. Але з розширенням сфер застосування сірки, для задоволення зростаючих потреб сільського господарства, будівельної галузі, шинної промисловості та ін., постає необхідність (для України особливо) у продукуванні сірки спеціальних модифікацій (меленої, колоїдної або дрібнодисперсної, полімерної тощо). Так, наприклад, у ґрунтах України спостерігається дефіцит сірки як поживної речовини, а обґрунтовані потреби становлять 20 кг/га. Щорічно потрібно виробляти (за посівних площ України ~ 40 млн. га) 800 тис. т дрібнодисперсної сірки, яка саме в такій формі найбільш придатна для застосування.

Технології одержання меленої, колоїдної і полімерної сірки є відомі [1]. Мелену сірку одержують з грудкової шляхом подрібнення на спеціальних млинах. Процес є трудомістким, а собівартість сірки - високою. Полімерну сірку одержують під час охолодження сірки з її розтопів або парів. Вихід полімерної складової становить близько 50%, тому такі виробництва повинні доповнюватись стадіями додаткового екстракційного розділення полімерної і ромбічної модифікацій. Собівартість полімерної сірки є дуже високою і, хоча існує велика потреба в цьому продукті, наприклад, для виробництва високоякісних автомобільних шин, в Україні її не випускають.

Отже, актуальним питанням є розроблення простих і високоефективних технологій, які дали б змогу повністю утилізувати сірководневий газ, забезпечити безпосереднє одержання дорогих спеціальних модифікацій сірки та збільшити рентабельність процесів очищення газів від сірководню.

Ще одним чинником, що підвищує актуальність розроблення таких технологій, є перспектива очікуваного збільшення видобування і перероблення сірковмісної паливної сировини. Починаючи з 90-х

років ХХ ст., світовий видобуток природного газу зростає за рахунок освоєння глибинних (4000...8000 м) газоносних горизонтів. Нами проведено аналіз більш ніж 100 родовищ природного газу в різних точках планети. Показано (рис.1), що з ростом глибини залягання у природних газах закономірно зростає вміст сірководню. Так, наприклад, природний газ Ширяєвського родовища (Російська федерація, глибина 4000 м) містить 20% H₂S; родовища Пені-Вуде (США, 6782 м) – 27% H₂S. Одержані дані непрямо підтверджують існуючу гіпотезу про те, що на глибині близько 20 км від поверхні Землі знаходиться пояс з розплаву сірки і сульфідів металів.

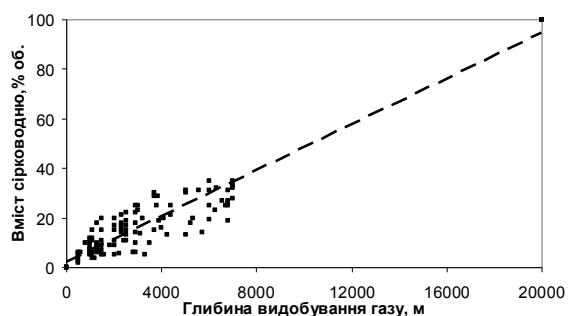
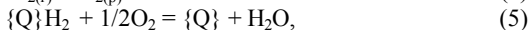
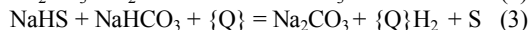
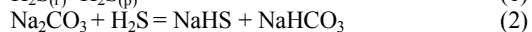


Рис.1 – Динаміка вмісту сірководню в природних газах із збільшенням глибини їх видобування

В Україні також очікується збільшення об'ємів видобування і перероблення сірководневмісних газів. Це, насамперед, природні гази родовищ в шельфовій зоні Чорного і Азовського морів, оскільки глибина їх залягання досить велика. Постає питання очищення цих газів від сірководню та перероблювання його в сірку.

На кафедрі хімії і технології неорганічних речовин (ХТНР) розроблено простий і високоефективний хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Метод функціонував у промисловості для очищення вентиляційних, тобто кисеньвмісних, газів на Яворівському (цех продуктивністю 278 тис. м³/год газів) і Роздольському (120 тис. м³/год) ДГХП «Сірка»; характеризується м'яким технологічним режимом; низькими питомими капітальними та експлуатаційними затратами; і, що основне, дає змогу безпосередньо в процесі одержувати дрібнодисперсну сірку (3...5 мкм). Препарати дрібнодисперсної сірки («Колоїдна сірка», «Змочуючий порошок») є більш як на порядок дорожчі за грудкову.

Хінгідронний метод включає хемосорбцію сірководню з газу натрію карбонатним поглинальним розчином (реакції 1, 2), окиснення хемосорбованого сірководню хінгідронним каталізатором в окисній формі до сірки (реакція 3), регенерації каталізатору киснем повітря (реакції 4, 5), відділення сірки від розчину і повернення поглинального розчину на хемосорбцію сірководню:



де $\{Q\}$ і $\{Q\}H_2$ – окисна і відновна форма хінгдронного каталізатора, відповідно.

Головна увага під час розроблення хінгдронного методу була направлена на очищення кисеньвмісних вентиляційних газів на підприємствах природної сірки, віскозних волокон, тощо [1-3]. Процес забезпечує високі швидкості окиснення сульфідної сірки хінгдронним каталізатором в окисній формі і окиснення каталізатору у відновній формі киснем повітря. Вентиляційні гази завжди містять кисень, який потрібен для регенерації. Для окиснення хемосорбованого сірководню застосовують високоєфективний хінгдронний каталізатор, технологія приготування якого розроблена нами. Процеси за реакціями (3) і (5) відбувається одночасно і багаторазово, тобто здійснюється хінонооборот. Використавши для очищення вентиляційного газу від сірководню високоінтенсивний горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами, вдалось всі процеси реалізувати в одному масообмінному апараті, створивши таку просту схему [3] (рис.2) :

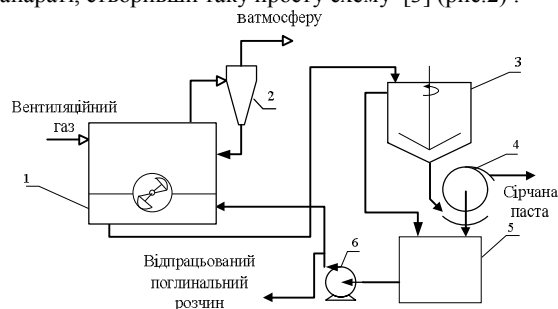
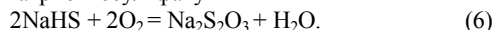


Рис. 2 – Технологічна схема очищення кисень- вмісних газів від сірководню хінгдронним методом

1 - горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами, 2 - краплевловлювач, 3 – відстійник, 4 – вакуум-фільтр, 5- збірник, 6 –насос.

На жаль, крім головних реакцій (1) – (5), під час регенерації поглинального розчину киснем повітря відбувається побічна - утворення добре розчинного у воді натрію тіосульфату



Під час циркуляції цього розчину в системі відбувається накопичення натрію тіосульфату в ньому. Зростає в'язкість розчину, погіршуються його поглинальні властивості. Це змушує частину поглинального розчину виводити з циклу і замінити свіжим. При тому втрачаються як сода, так і хінгдрон.

Так як в процесі очищення газів утворюються відхідні тіосульфатні розчини, то є необхідність в їх утилізації. Це ускладнює технологічну схему методу. Тому в усіх попередніх дослідженнях основна увага була спрямована на збільшення селективності окиснення сірководню до сірки, а не до натрію тіосульфату. Максимальний вихід сірки (93%) під час очищення кисеньвмісних газів від сірководню досягається за температур до 22 °С, рН до 8,9 і концентрацій в поглинальному розчині, г/дм³: хінгдрону – 5, натрію карбонату - 10 і натрію тіосульфату - 200. Наявність останнього в розчині зменшує інтенсивність його утворення [2]. Підвищення вказаних параметрів призводить до погіршення хемосорбції та різкого зростання виходу натрію

тіосульфату, а підтримувати значення цих параметрів у вказаних межах досить складно.

У технології очищення безкисеньвмісних газів (природного, коксового, піролізного тощо) від сірководню заходам для забезпечення максимального виходу сірки повинна приділятися ще більша увага. Очищення таких газів, порівняно з кисеньвмісними, має певні особливості. Використання очищеного вуглеводневого газу в подальших процесах його перероблення або споживання виключає попадання кисню в газ. Тому, для проведення процесу потрібно використовувати два масообмінні апарати: один - для очищення газу від сірководню, другий - для регенерації поглинального розчину. Для здійснення хінонообороту необхідно подавати в регенератор повітря. Отже, підтримування оптимальних параметрів як хемосорбції (гідродинамічні умови, температура, тиск, концентрації), так і регенерації (гідродинамічні умови, рН, температура, концентрації натрію карбонату, гідрогенкарбонату і тіосульфату) забезпечує максимальний вихід сірки. Все ж, повністю позбутись утворення натрію тіосульфату не вдається і це стримує широке застосування методу в промисловості для очищення безкисеньвмісних газів від сірководню.

Нами проведено комплекс досліджень і розроблено методи перероблення чистих та відхідних тіосульфатних розчинів різних виробництв з одержанням полімерної модифікації сірки. Полімерна сірка має широке застосування в гумо-технічній промисловості і, відповідно, значний попит, як в Україні, так і закордоном. Встановлено, що відхідний тіосульфатний розчин хінгдронного методу очищення газів від сірководню можна використовувати як сировину для одержання полімерної сірки, а наявність хінгдрону в розчині сприяє її стабілізації [4]. Максимальний вихід полімерної сірки (90%) під час розкладання розчину натрію тіосульфату нітратною кислотою досягається за його концентрацій 300-400 г/л.

Отже, використання відхідного тіосульфатного розчину для одержання полімерної сірки дає змогу змінити умови протікання процесу і не боротись за максимальний вихід сірки під час очищення газів від сірководню. Виникає можливість поєднання двох технологій для високоєфективного очищення газів від сірководню і одержання необхідних та дороговартісних продуктів – дрібнодисперсної і полімерної модифікацій сірки.

Відомо [2], що підвищення концентрації натрію тіосульфату в поглинальному розчині до 300-400 г/дм³, призводить до:

- зростання в'язкості поглинального розчину;
 - зниження коефіцієнтів дифузії кисню і сірководню;
 - зниження ступеня абсорбції сірководню.
- Водночас, з підвищенням температури:
- зменшується в'язкість поглинального розчину;
 - зростають коефіцієнти дифузії кисню і сірководню;
 - зростає швидкість окиснення хемосорбованого сірководню хінгдронним каталізатором до сірки;
 - зменшується розчинність сірководню і кисню в розчинах;
 - зростає швидкість окиснення хінгдронного каталізатору киснем повітря;
 - зростає швидкість утворення побічного натрію тіосульфату.

У лабораторних умовах проведені дослідження хемосорбції сірководню поглинальним розчином з підвищеною концентрацією натрію тіосульфату. Показано [5], що за використання поглинального розчину з концентрацією натрію тіосульфату 300 г/дм^3 і одночасного підвищення температури до $33\text{-}38 \text{ }^\circ\text{C}$ досягається вихід сірки $70\text{-}80\%$ без погіршення показників хемосорбції.

На базі проведених досліджень запропонована технологічна схема очищення безкисеньвмісних газів від сірководню хінгідронним методом з підвищеною концентрацією натрію тіосульфату (рис.3) [6].

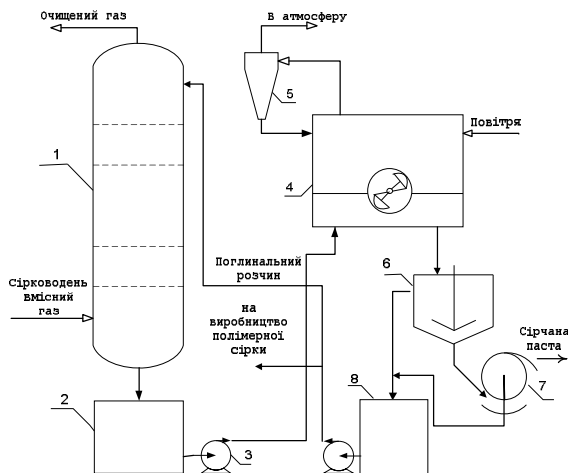


Рис. 3 – Технологічна схема очищення безкисеньвмісних газів від сірководню хінгідронним методом

1 – тарілковий абсорбер, 2 – збірник, 3 – насос, 4 – горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами, 5 – краплевлловувач, 6 – відстійник, 7 – вакуум-фільтр, 8 – збірник

Безкисеньвмісний газ (наприклад, піролізний) з концентрацією сірководню $0,16 \%$ об. подається на хемосорбцію в насадкову колону (1) (під час очищення газів під невисоким тиском - у горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами), куди протієчно подають хінгідронний поглинальний розчин з концентраціями, г/дм^3 : натрію карбонату - 10, хінгідрону – 5, натрію тіосульфату - 300. Очищений газ виводять з абсорбера і через краплевлловувач (5) подають на подальше перероблення.

Хінгідронний поглинальний розчин, насичений сірководнем до концентрації сульфідної сірки $1\text{-}2 \text{ г/дм}^3$, подають в регенератор (4) - горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами. Регенерацію здійснюють повітрям. За рахунок диспергування поглинального розчину у вільному просторі абсорбера утворюється щільна, рівномірна і високоактивна крапельна

завіса (поверхня контактування) на шляху руху газу. Апарат має високу пропускну здатність за газом і низький гідравлічний опір. Регенований розчин подається на стадію відділення сірки у відстійник (6) і далі - на стадію хемосорбції. Суспензію дрібнодисперсної сірки подають на вакуум-фільтр (7). Відфільтровану пасту сірки направляють на сушіння і пакування, а фільтрат повертають в процес. З системи відбирають розраховану частину поглинального розчину і подають на стадію одержання полімерної сірки. Для поповнення балансу розчину в циркуляційний контур вводять свіжий поглинальний розчин.

Висновки. У перспективі буде збільшуватись видобування сірководеньвмісних природних газів і нафти за рахунок технологій глибокого буріння, і відповідно, зростатиме випуск газової сірки. Поєднання хінгідронного методу очищення газів від сірководню з технологією полімерної сірки з відхідних тіосульфатних розчинів дасть змогу з високою ефективністю очищувати сірководневий безкисеньвмісний газ, а також збільшити рентабельність виробництва сірки за рахунок одержання її дороговартісних сортів (дрібнодисперсної та полімерної). Для розроблення промислового методу необхідно провести комплекс досліджень на укрупнених установках в реальних умовах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы.- М.:Химия,1985.-328с.
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. Калимон Я.А. Теоретичні основи і технологія очищення кисневмісних газів від сірководню хінгідронним методом.// Журнал Українського інженерного товариства “Технічні вісті. Technical news”, Львів-1998, -1(6), 2(7).- С.23-25
4. Калимон Я.А., Знак З.О., Позняк І.В. Одержання полімерної сірки із відхідних тіосульфатних розчинів очищення газів від сірководню хінгонними методами.// Вопросы химии и химической технологии. – 2005.–№5.– С.53-57.
5. Слюзар А.В., Зозуля Г.І., Буклів Р.Л., Басіста О.М. Дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином з підвищеною концентрацією натрію тіосульфату// Вісник НУ «Львівська політехніка» „Хімія, технологія речовин та їх застосування”, Львів, Видавництво НУ „ЛП”, - 2006 . №553. – С. 35-37.
6. Пат. 80134 Україна. В 01D53/14. Спосіб очищення газів від сірководню: / Яворський В.Т., Калимон Я.А., Слюзар А.В.(Україна). Нац. ун-т „Львівська політехніка” №20041210478 від 20.12.2004 р. Опубл.27.08.2007. Бюл. №13

УДК 661.214.2

ТЕХНОЛОГІЯ СПЕЦІАЛЬНИХ СОРТІВ СІРКИ І ВОДНЮ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ СІРКОВОДНЮ

ЯВОРСЬКИЙ В.Т., ЗНАК З.О., ОЛЕНИЧ Р.Р., ГЕЛЕШ А.Б.

Національний університет "Львівська політехніка"

У статті наведено результати дослідження плазмохімічного розкладення сірководню з одержанням полімерної та дрібнодисперсної сірки і водню. Запропоновано технологічну схему комплексного перероблення сірководню з одержанням вказаних продуктів.

В статье приведены результаты исследования плазмохимического разложения сероводорода с получением полимерной серы и мелкодисперсной серы и водорода. Предложена технологическая схема комплексной переработки сероводорода с получением указанных продуктов.

In the article the findings of investigation of plasmachemical decomposing of hydrogen sulphide with obtaining of polymer sulphur both finely divided sulphur and hydrogen is adduced. The flow diagram of complex processing of hydrogen sulphide with obtaining of the indicated products is offered.

Постановка проблеми та аналіз публікацій

Полімерна та дрібнодисперсна сірка належать до спеціальних видів сірчаної продукції. Полімерна сірка завдяки особливостям структури і будови має специфічні, притаманні лише цій модифікації сірки, властивості. Саме вони забезпечують її широке застосування в різних галузях промисловості розвинутих країн світу. Зокрема, її використовують для одержання високоякісних гумо-технічних виробів [1], наприклад, таких відповідальних як авіаційні та автомобільні шини, включаючи шини нового покоління – безкамерні. В останні роки полімерну сірку дедалі частіше використовують у будівельній галузі [2], оскільки вона різко покращує фізико-механічні, гідрофобні та антибактеріальні властивості асфальто-бітумних покриттів, сіркоцементів та сіркобетонів. Виражені радіаційно-захисні властивості полімерної сірки зумовлюють перспективність її застосування як матеріалу в технологіях захисту від іонізуючого випромінювання [3].

Дрібнодисперсну сірку використовують переважно для одержання фунгіцидів, які застосовують для боротьби із захворюваннями сільськогосподарських культур [4]. При тому сірка одночасно відіграє роль мікродобрива. Постійно зростає частка дрібнодисперсної сірки як вулканізатора каучукових композицій.

Широкий спектр застосування зазначених спеціальних сортів сірки зумовлює неухильне зростання попиту на полімерну та дрібнодисперсну сірку в світі. При тому, хоча їх виробництво щорічно збільшується, дефіцит цих продуктів постійно зростає. В Україні полімерну та дрібнодисперсну сірку зараз не виробляють, тому потребу в них задовольняє виключно внаслідок імпорту.

Існуючі методи виробництва полімерної сірки із її парів чи розплаву належать до технічно та морально застарілих, бо, незважаючи на здавалось би простоту, їм притаманні численні недоліки технологічного, економічного та екологічного плану. Головною причиною цих недоліків є те, що традиційні технології базуються на полімеризації термічно активованої циклооктасірки, яка характеризується високою

стабільністю, а тому зумовлює низький (~50 %) ступінь перетворення в полімер [5]. Дрібнодисперсну сірку зазвичай одержують тонким розмелюванням грудкової сірки. Однак для виробництва цього виду продукції придатна лише сірка, одержана із сірчаної руди, виробництво якої постійно скорочується через її високу собівартість. Грудкова газова сірка погано розмелюється внаслідок наявності в ній деякої кількості полімеру.

На підставі аналізу процесів, що відбуваються під час полімеризації сірки [6], дійшли висновку, що принципово новим підходом до технології полімерної сірки є перехід на полімеризацію атомарної Сірки. Така сірка є бірадикалом, тому має високу здатність до полімеризації. Оскільки перебіг процесу полімеризації сірки визначається рядом параметрів, зокрема, концентрацією мономеру (атомарної Сірки), температурою та тиском процесу, швидкістю охолодження реакційного середовища тощо, то шляхом регулювання цих параметрів можна забезпечити утворення фрагментів сірки з необхідними молекулярною масою та будовою – відповідно цілеспрямовано отримувати необхідний продукт. Однак головною передумовою для реалізації цього підходу є генерування атомарної Сірки, що представляє значну технологічну складність, оскільки сірка атомізується за високих температур (понад 2150 К). В цьому аспекті значний інтерес представляє одержання атомарної Сірки плазмолізом сірководню у надвисокочастотній плазмі [7].

Висококонцентровані сірководневі гази утворюються під час перероблення горючих копалин, зокрема, гідроочищення нафти від сполук сірки, коксування кам'яного вугілля, а також очищення природних газів від H_2S [8]. Їх перероблення розкладом сірководню в плазмовому розряді дає змогу отримати не тільки спеціальні сорти сірки, а й супутній продукт – водень, який є основою для розвитку новітнього напрямку енергетики – водневої.

Виконаними на лабораторній та експериментальній установках пошуковими дослідженнями було встановлено, що за різних швидкостей охолодження продуктів плазмохімічного розкладення H_2S в

конденсаторі змішування утворюються полімерна або дрібнодисперсна сірка.

Відтак метою роботи було встановлення технологічних параметрів процесу, за яких можна цілеспрямовано одержувати конкретний вид продукту, та розроблення технологічної схеми процесу виробництва полімерної та дрібнодисперсної сірки і водню.

Головними параметрами процесу, які впливають на утворення того чи іншого виду продукту в конденсаторі змішування, є такі: швидкість охолодження продуктів плазмолізу сірководню, тиск у системі плазмотрон-конденсатор, наявність у складі охолоджувального середовища поверхнево активних речовин та сполук, які можуть відігравати роль стабілізаторів полімерної сірки.

Встановлено, що за атмосферного тиску в системі і швидкості охолодження продуктів плазмолізу сірководню не менше 80 К/с утворювався продукт, який містив 90...92 % полімерної модифікації сірки, що відповідає вимогам чинних стандартів. Збільшення швидкості охолодження до 120 К/с дало змогу лише незначно (на 2...4 %) збільшити вміст полімеру в продукті. Зі зменшенням швидкості охолодження від 80 до 30 К/с вміст полімеру різко зменшувався до 20...30 %, а за 10...15 К/с – не перевищував 10%.

Тиск у системі впливає на концентрацію продуктів плазмолізу сірководню, а відтак, що є очевидним, на швидкість їх рекомбінації. За тиску 0,08...0,1 мпа і швидкості охолодження близько 80 К/с вміст полімеру в продукті сягав 90 %. Зменшення тиску до 0,03...0,04 мпа призводить до зменшення, як і прогнозували, вмісту полімеру до 8...14 %. При чому, зі зменшенням швидкості охолодження продуктів плазмолізу до 30...40 К/с за цього ж тиску полімерна модифікація сірки практично не утворювалась.

Полімерна сірка, отримана в конденсаторі змішування, в якому як охолоджувальне середовище використовували дистильовану воду без додатків, характеризувалась невисокими значеннями стабільності в часі та термостабільності. Зазвичай швидкість реверсії у ромбічну модифікацію дорівнювала 1...1,5 % протягом доби, а термостабільність не перевищувала 25...35 %. Це можна пояснити тим, що макромолекули отриманої сірки є, по суті, бірадикалами – на їх кінцях розташовані атоми із неспареними електронами. Це зумовлювало низьку термодинамічну стабільність макромолекул і, як наслідок, їх дефрагментацію з поступовим перетворенням до ромбічної модифікації. Як відомо, висока стабільність полімерної сірки досягається введенням в систему реагентів, які є донорами радикалів, що можуть рекомбінувати із макромолекулою-бірадикалом сірки.

Як речовину-стабілізатор полімерної сірки використовували хінгідрон, а водне охолоджувальне середовище підлучували до рН = 8,6...8,8. У такому розчині хінгідрон утворює аніон-радикали семіхінону

$$[C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2] + 2OH^- \rightleftharpoons 2 \cdot C_6H_4O_2 + 2H_2O, \quad (1)$$

Які здатні стабілізувати макромолекули полімерної сірки



Наявність у складі полімеру органічних фрагментів підтверджено методами інфрачервоної спектроскопії та електронного парамагнітного резонансу.

Отриманий продукт характеризувався високою (50...70 %) термостабільністю. Установлено, що, варіюючи концентрацію хінгідрону в діапазоні 0,25...1,25 г/дм³, можна регулювати середню мольну масу продукту в межах $1 \cdot 10^5 \dots 1 \cdot 10^3$. До того ж встановлено чітку кореляцію між концентрацією хінгідрону в охолоджувальному середовищі та термостабільністю продукту; зі збільшенням його вмісту термостабільність зростає, що свідчить про зменшення довжини макромолекули полімеру, а, отже, підтверджує, що хінгідрон відіграє роль доволі ефективного стабілізатору полімерної сірки.

Практично в усіх випадках, незалежно від швидкості охолодження продуктів розкладення сірководню, тиску, концентрації хінгідрону тощо, отримували продукт, фракційний склад якого був нестабільним; дисперсність частинок знаходилась у межах від 2...3 мкм до 1,5...2 мм. Окрім того, на поверхні конденсатору змішування утворювалась щільна плівка полімерної сірки, яка погіршувала теплообмін і відповідно дестабілізувала температурний режим охолодження продуктів розкладення сірководню. Головною причиною цього явища є висока адгезійна активність свіжоутворених внаслідок конденсації парів сірки частинок, які агрегувались, в об'ємі охолоджувального середовища чи на поверхні конденсатора. Виявлено також, що зменшення дисперсності частинок сірки та утворення товстшої плівки призводить до зменшення виходу полімерної сірки. Це можна пояснити тим, що, по-перше, макромолекули полімерної сірки рекомбінують, внаслідок чого їх мольна маса зростає, а тому вони стають термодинамічно менш стабільними; по-друге, утворення агрегатів чи плівок чинить опір дифузії аніон-радикалів семіхінону до атомів сірки, розташованих на кінцях макромолекул, тобто перешкоджає їх стабілізації.

З метою збільшення дисперсності частинок та унеможливлення утворення щільних плівок на внутрішній поверхні конденсатора змішування до охолоджувального середовища вводили поверхнево активні речовини (ПАР), зокрема, синтанол і сульфанол. Установлено, що оптимальні значення концентрації синтанолу та сульфанолу знаходяться в межах відповідно 0,0075...0,025 і 0,005...0,016 % . При цьому максимальний вміст товарної фракції продукту відповідно дорівнював 96 і 88 %, а сам продукт легко подрібнювався навіть під час його розсіювання.

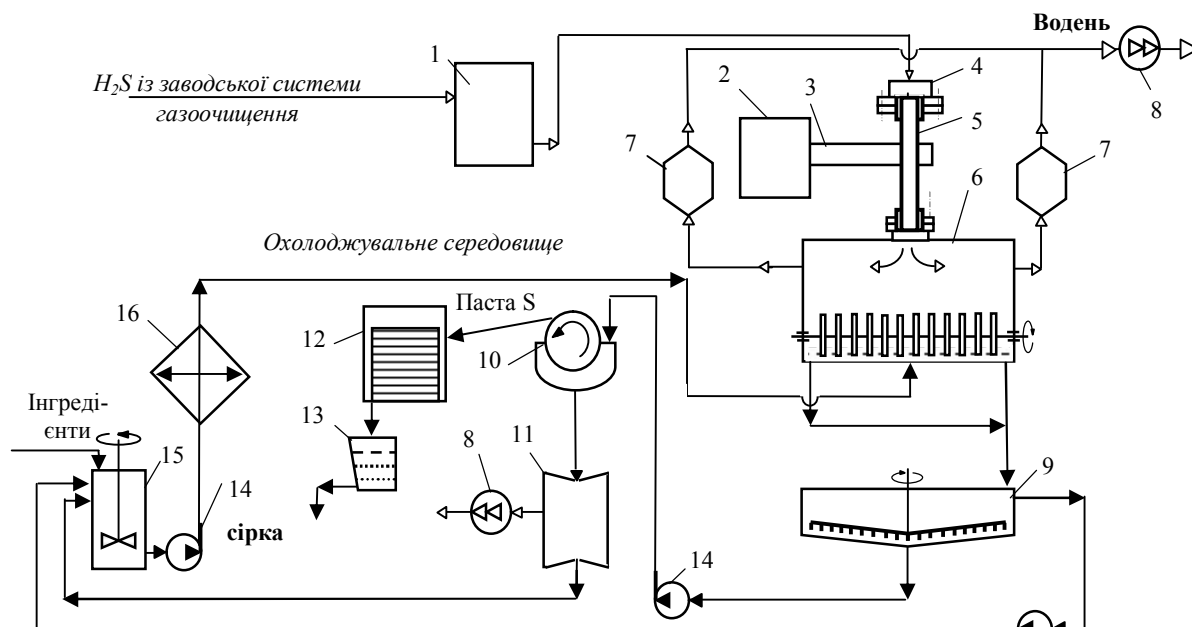
Застосування ПАР при одержанні полімерної сірки дало змогу забезпечити значно вищу рівномірність дисперсного складу полімерної сірки, її високу (~ 70 %) термостабільність та стабільність в часі (швидкість реверсії не перевищувала 1,5 % на місяць).

На підставі отриманих експериментальних результатів [9] розроблено гнучку технологічну схему одержання спеціальних сортів сірки і водню плазмолізом сірководневих газів (рисунком), опис якої наведено нижче.

Чистий H₂S, що утворюється при очищенні вуглеводневої сировини, із заводської установки подають у буферну ємність (1), а звідти на плазмохімічний розклад. В аеродинамічному завихрювачі (4) створюється закручений потік газу, який вводиться в реактор (5). Створення закрученого

потоків сприяє аеродинамічній стабілізації плазмового розряду в реакторі (5), а відтак забезпечує захист останнього від перегрівання та руйнування. НВЧ-випромінювання, що генерується в генераторному блоці (1), підводиться до реактора (5) спеціальним НВЧ-

трактом (3) (або їх системою). У реакторі (5) сірководень розкладається з утворенням парогазової суміші, що містить водень, пари сірки та залишки сірководню, яка надалі надходить безпосередньо в конденсатор змішування (6).



Технологічна схема одержання спеціальних сортів сірки та водню плазмохімічним розкладом сірководню:

- 1 – буферна ємність; 2 – блок живлення плазмотрона; 3 – НВЧ-тракт; 4 – аеродинамічний завихрювач; 5 – плазмотрон; 6 – конденсатор змішування; 7 – краплевлочувач; 8 – вакуум-насос; 9 – кристалізатор-згущувач; 10 – барабанний вакуум-фільтр; 11 – збірна ємність; 12 – сушарка; 13 – класифікатор; 14 – насос; 15 – ємність; 16 – теплообмінник

Конденсатор змішування – це горизонтальний апарат з ковшоподібними диспергаторами рідини, розташованими на горизонтальному валу. Внаслідок інтенсивного диспергування охолоджувального розчину у вигляді дрібних крапель з розмірами не більше 1...1,5 мм, забезпечується дуже велика площа контакту двох фаз і, як наслідок, необхідна швидкість теплопередачі. Для забезпечення необхідної швидкості охолодження парогазову суміш подають у середню частину конденсатора (6), де вона розподіляється на два однакові потоки, які надалі рухаються у протилежних напрямках за постійного зрошування розчином, що диспергується.

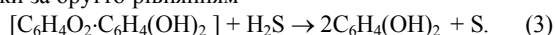
Для забезпечення високого виходу полімерної сірки процес ведуть за тиску в системі 0,090...0,095 МПа і швидкості газу 0,40...0,45 м/с в реакторі (5). За цих умов досягається ступінь розкладення H_2S близько 98 %. Парогазова суміш з температурою 1073...1123 К надходить у конденсатор змішування (6), де стрімко охолоджується при контакті з диспергованим охолоджувальним розчином з температурою 283...288 К. Об'ємне співвідношення парогазової до рідкої фаз, яке дорівнює 40...45:1, забезпечує швидкість охолодження ПГС 80...100 К/с. Для охолодження використовують розчин з $pH = 8,5 \pm 0,2$, що містить 0,75

кг/м³ хінгідрону як стабілізатору та ПАР (синтанол ДС-10 з концентрацією 0,002...0,030 %).

Для одержання дрібнодисперсної сірки процес здійснюють за тиску 0,07...0,09 МПа (більше розрідження застосовувати недоцільно через необхідність ретельної герметизації усієї системи, особливо ущільнення валу конденсатора (6)); швидкості охолодження близько 20 К/с за співвідношення парогазової до рідкої фаз 110...120:1. Вміст ПАР (синтанол ДС-10) в охолоджувальному середовищі дорівнює 0,02...0,05 %.

До складу охолоджувального середовища як при отриманні полімерної, так і дрібнодисперсної сірки вводять хінгідрон за рН розчину в межах 8,6...8,8. Як зазначалось вище, роль хінгідрону при отриманні полімерної сірки полягає в стабілізації макромолекул. На утворення дрібнодисперсної сірки за умов, зазначених вище, хінгідрон практично не впливає. Але в плазмохімічному реакторі (5) досягнути повного розкладення сірководню неможливо. Тому в парогазовій суміші на виході з реактору (5) завжди міститиметься деяка кількість (2...5 %) нерозкладеного сірководню. Очевидно, що для очищення водню як додаткового продукту плазмохімічного перероблення сірководню необхідно організувати додаткову стадію технологічного процесу. Низький вміст сірководню в

продуктах плазмолізу зумовлює незначну рушійну силу процесу абсорбції, а відтак вимагає забезпечення якомога більшої площі контакту газової та рідкої фаз. Саме такі умови масопередачі забезпечуються в конденсаторі (6). Окрім того хінгідрон, як відомо, особливо у лужному середовищі, володіє достатньо високими окисними властивостями (значення окисно-відновного потенціалу залежно від рН середовища дорівнює 270...420 мВ), зокрема, саме щодо сірководню. Тому очищення водню від залишків сірководню доцільно здійснювати в тому ж апараті, в якому відбувається конденсація парів сірки. При цьому сірководень хемосорбується лужним розчином, в якому надалі відбувається його окиснення хінгідроном до сірки за брутто-рівнянням



Внаслідок контакту парогазової суміші з охолоджувальною рідиною утворюється деяка кількість водяної пари. Для запобігання її потрапляння зі зворотними газовими потоками з конденсатора (6) в зону плазмового розряду в реакторі (5) у системі підтримують дещо понижений тиск. Потрапляння парів води у зону розряду може призвести до його згасання через те, що вони дуже інтенсивно поглинають НВЧ-енергію з низьким виходом іонізованих частинок, які необхідні для існування плазмового розряду. Необхідний тиск у системі реактор-конденсатор створюють вакуум-насосом (7).

Суспензію сірки (полімерної або дрібнодисперсної), що утворилась у конденсаторі змішування (6) подають у систему кристалізаторів-згущувачів (9), які працюють у періодичному режимі. Тут відбувається експозиція суспензії за постійного перемішування.

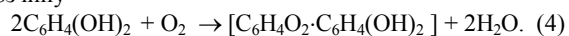
Під час отримання полімерної сірки аморфні дисперсні частинки сірки протягом 16...24 год. перекристалізуються з утворенням висококристалічного полімеру. Під час перебігу цього процесу можлива часткова деструкція полімеру, що супроводжується утворенням фрагментів – ланцюгів бірадикальної природи. Вони взаємодіють з речовинами-стабілізаторами як компонентами охолоджувального середовища. Отже, на стадії перекристалізації стабілізація макроланцюгів поглиблюється за одночасного зменшення їх мольної маси, а тому реверсія полімерної сірки у ромбічну практично не відбувається.

У випадку одержання дрібнодисперсної сірки, яка ще в конденсаторі утворюється у вигляді ромбічної модифікації, тривалість перебування суспензії в кристалізаторі-згущувачі (9) скорочується до 4...6 год.

Освітлений розчин із верхньої частини кристалізатора-згущувача (9) подається в ємність (15), а згущена суспензія із нижньої частини цього апарату надходить на стадію фільтрування, яке здійснюють на барабанному вакуум-фільтрі (10). Отриманий продукт сушать у сушарці (12) за температури 323...333 К (для полімерної сірки) або 343...353 (у випадку дрібнодисперсної сірки) і подають у класифікатор (13), де грубіші частинки самовільно руйнуються під час розсіювання. Частинки з необхідною дисперсністю, що відповідає вимогам ТУ, подаються на пакування.

Під час перекристалізації та фільтрування рідинна фаза контактує з повітрям внаслідок чого відбувається окиснення відновної форми хінгідрону (хінгідронної

смоли) до окисної – відбувається регенерація активної форми окисника як компонента охолоджувального розчину



Охолоджувальний розчин із ємності (11) подають в ємність (15), де за необхідності його склад коригують додаванням необхідних кількостей інгредієнтів (хінгідрону, натрію карбонату чи ПАР). Потім його охолоджують до 283...288 К у теплообміннику (16) і подають у конденсатор змішування (6).

Виконаними техніко-економічними розрахунками визначено собівартість (за енергією, реагентами та матеріалами) полімерної та дрібнодисперсної сірки, які відповідно дорівнюють ~3000 грн/т (600 у.о./т) і ~1200 (240) за ціни імпорتنних продуктів – 1500...2000 і 500...600 у.о./т.

Висновки. Запропонована та розроблена гнучка технологічна схема та відповідні технологічні режими процесу плазмохімічного перероблення чистого сірководню, який утворюється в чисельних технологіях природних палив, дають змогу цілеспрямовано одержувати полімерну або дрібнодисперсну сірки та водень – супутній продукт. Виконані узагальнені техніко-економічні розрахунки свідчать про високу економічну ефективність розробленого процесу.

Подальші дослідження будуть спрямовані на оптимізацію технологічних параметрів процесу плазмолізу сірководню з одержанням спеціальних сортів сірки із наперед заданими властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

1. Investigation of the process of vulcanization by polymeric sulphur / Kuznetsov A.A., Kulikova O.A., Poddubnui I.S. etc // Intern. Polymer Science and Techn. – 2002. – vol. 29. - № 1. – P. 1-3.
2. Новое эффективное вяжущее на основе полимерной серы / А.Ю. Фомин, Р.Т. Порфирьева, В.Г. Хозин и др. // Вестн. Казанского технол. ун-та. – 2001. –№ 2. – С. 191-192.
3. Королев Е.В., Прошин А.П., Соломатов В.И. Серные композиционные материалы для защиты от радиации. – Пенза: ПГСА, 2001. – 210 с.
4. Химические технологии / Под ред. П.Д. Саркисова. – М.: Изд-во РХТУ, 2003. – С. 551-604.
5. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. – М.: Химия, 1985. – 325с.
6. Новый вид химической продукции - полимерная сера / Бороховский В.А., Салюк А. П., Гордиенко Е.Г. и др. // Обз. инф. Сер. Сера и серная промышленность. – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – 40с.
7. Кинетико-статистическое моделирование химических реакций в газовом разряде / Нестер С.А., Потапкин Б.В., Левицкий А.А. и др. –М.: ЦНИИатоминформ, 1988, – 224 с.
8. Знак З.О., Яворський В.Т. Моніторинг шинної промисловості України та перспектив розвитку її сировинної бази // Науково-технічна інформація, -2005, -№ 3. –С. 25-28.
9. Знак З.О. Моделювання процесу одержання полімерної сірки внаслідок плазмохімічного перероблення сірковмісних сполук // Екотехнології и ресурсосбережение. -2006. -№ 5, -С.44-48.

