

методом промивки. Кам'яновугільна смола з підвищеним вмістом α - та α_1 - фракцій утворює агрегативно стійкі емульсії, які важко розділити.

Таким чином, агрегативна стійкість кам'яновугільних емульсій зростає з підвищенням ступеня піролізованості кам'яновугільної смоли, вмісту α - та α_1 - фракцій та об'ємного співвідношення водної та смоляної фаз.

Література

1. Гоголева Т.Л., Шустиков В.И. Химия и технология переработки каменноугольной смолы. — М.: Металлургия, 1992. — 276 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1988. — 464 с.
3. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худякова А.Д., Николаева Н.М. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. — М.: Химия, 1967. — 200 с.

О Крутько І.Г., Каулін В.Ю., 2008

УДК 66.074:547

Афанасенко Л. Д., Ярым-Агаев Н. Л., Калиниченко В. П., Куковинец Е. В.
(ДонНТУ)

МЕТОДИКА СОЗДАНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ С ПОСТОЯННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ

Предложена методика создания серосодержащих газовых потоков с постоянным малым содержанием кислых компонентов. Показано, что после пропускания значительных объемов носителя парциальное давление кислых компонентов в газовой фазе изменяется крайне мало.

Одна из важнейших глобальных экологических проблем — загрязнение окружающей среды сернистыми соединениями, так как технологические схемы всех процессов, связанных с производством серы, а также с подготовкой к транспорту серосодержащих природных газов, включает этап сброса в атмосферу хвостовых или дымовых газов. Остаточная концентрация сернистых соединений в этих сбрасываемых хвостовых потоках составляет на разных предприятиях от 0,03 до 0,22 объёмных %. При этом на производственных комбинатах большой мощности в атмосферу попадает огромное количество диоксида серы, сероводорода и других серосодержащих веществ — до нескольких тонн в сутки.

Несмотря на то, что в современной технологии известно более 50 методов обессеривания промышленных газов [1] с низким содержанием сернистых соединений, практически все эти методы не являются универсальными. Следовательно, проблема поиска поглотителя, способного снизить концентрацию сернистых соединений в сбрасываемых газах на 2–3 порядка, является, по-прежнему, актуальной.

При лабораторных исследованиях таких поглотителей необходимо пропускать через них большое количество газа с очень малой постоянной концентрацией изучаемых сернистых соединений.

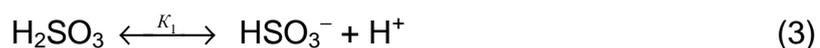
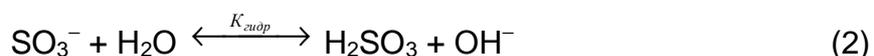
Проблема получения достоверных данных напрямую связана с приготовлением газовых потоков с постоянной концентрацией SO_2 и H_2S , когда эти концентрации невелики.

Наиболее простой способ приготовления газовых смесей с заданным парциальным давлением сернистого газа или сероводорода — смешение рассчитанного количества соединений серы с воздухом или азотом. Но при этом встает проблема хранения полученной смеси и пропускания ее через исследуемый абсорбент при постоянном давлении. Газовую смесь можно готовить в резиновой камере, откуда ее удобно выдавливать путем уменьшения объема камеры. Но сернистый газ и сероводород частично диффундируют через стенки камеры, а частично взаимодействуют с резиной. При хранении смеси в стеклянном сосуде, например газометре, вытеснить его оттуда необходимо какой-то жидкостью, при этом сернистый газ будет частично растворяться в этой жидкости и парциальное давление будет непрерывно уменьшаться.

Можно получить газовую смесь с необходимым парциальным давлением SO_2 , если привести азот или воздух в равновесие с раствором SO_2 соответствующей концентрации, которую легко рассчитать по константе Генри.

Для поддержания постоянной величины парциального давления SO_2 в газовом потоке, равновесным с водным раствором, прежде всего необходимо, чтобы концентрация SO_2 в водном растворе восполнялась и поддерживалась постоянной. Точнее, постоянной в растворе должна оставаться равновесная концентрация непродиссоциировавших молекул H_2SO_3 , поскольку в водном растворе SO_2 связано водой. Иными словами, задача сводилась к тому, чтобы найти способ создания условий, при которых для гетерогенного равновесия жидкая фаза – газовый поток концентрация H_2SO_3 в растворе постоянно восстанавливалась. Кроме того, этот способ должен включать возможность регулирования этой концентрации для создания газообразных потоков с тем или иным заданным парциальным давлением SO_2 .

Исходя из вышеизложенных требований, в качестве источника сернистой кислоты в растворе удобнее всего предложить гидросульфит натрия, при гидролизе которого образуется H_2SO_3 . Эта соль подходит в том отношении, что равновесную концентрацию NaHSO_3 в растворе можно регулировать, изменяя pH раствора. Если готовить растворы большой ёмкости по NaHSO_3 , то даже при многократном их использовании можно обеспечить в газовом потоке, равновесном с таким раствором, постоянное парциальное давление SO_2 в пределах нескольких сотен и тысяч Па. Однако основная проблема заключается в создании условий поддержания постоянной величины pH раствора. Это вытекает из рассмотрения тех процессов, которые определяют условия равновесия рассматриваемой гетерогенной системы:



При совместном решении уравнений для констант равновесия (2) и (3) получаем:

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{K_{\text{гидр}} \cdot c_{\text{HSO}_3^-}}{c_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\omega} \cdot c_{\text{HSO}_3^-}}{K_1 \cdot c_{\text{OH}^-}} \quad (4)$$

где $K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_1}$, $K_1 = \frac{c_{\text{HSO}_3^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_3}}$ — константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени.

В то же время из уравнения (1) согласно закону Генри

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{K_{\Gamma}}, \quad (5)$$

где K_{Γ} — константа Генри для растворов SO_2 в воде, P_{SO_2} — заданное парциальное давление SO_2 в потоке воздуха над раствором.

Из уравнений (4) и (5) следует

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{K_{\Gamma} \cdot K_W}{K_1} \cdot \frac{c_{\text{HSO}_3^-}}{c_{\text{OH}^-}}. \quad (6)$$

Концентрация HSO_3^- в растворе складывается из концентрации сильного электролита NaHSO_3 и концентрации ионов HSO_3^- , образующихся в растворе по уравнению (3). Очевидно, что при достаточно высоких концентрациях NaHSO_3 вторым слагаемым в этой сумме можно пренебречь. Кроме того, при невысоком парциальном давлении SO_2 в газовом потоке (порядка нескольких тысяч Па) унос SO_2 этим потоком из раствора мало сказывается на концентрации NaHSO_3 . Следовательно, можно считать, что в рассматриваемой системе

$$P_{\text{SO}_2} = K \cdot \frac{c_{\text{NaHSO}_3}}{c_{\text{OH}^-}} = \frac{K^*}{c_{\text{OH}^-}}, \quad (7)$$

где $K = \frac{K_{\Gamma} \cdot K_W}{K_1}$, $K^* = K \cdot c_{\text{NaHSO}_3}$.

Для примера рассчитаем состав раствора, парциальное давление SO_2 над которым P_{SO_2} должно быть равным 1000 Па.

Согласно литературным данным по растворимости SO_2 в воде при 20°C один объем воды растворяет 39,4 объема SO_2 при давлении 1 атм [2], что соответствует $1,639 \cdot 10^3$ моль SO_2 на 1 м^3 воды. Константа Генри, вычисленная по этим данным, составляет 61,83 (Па·м³)/моль. Концентрация SO_2 в растворе, определённая по найденному значению K_{Γ} при $P_{\text{SO}_2} = 1000$ Па, равна $c_{\text{SO}_2} = 16,17$ моль/м³ или $1,617 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Если считать, что концентрация SO_2 совпадает с концентрацией непродиссоциировавшего H_2SO_3 , то и $c_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1,617 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Необходимая для этого концентрация OH^- в растворе, определённая по уравнению (5),

$c_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\Gamma} \cdot c_{\text{HSO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_3}}$ равна $3,667 \cdot 10^{-11}$ моль/л с учётом того, что $K_{\Gamma} = 1,7 \cdot 10^{-2}$ [3].

Задаёмся концентрацией $\text{NaHSO}_3 = 2$ моль/л и считаем, что $c_{\text{HSO}_3^-} = 2$ моль/л.

Тогда, $c_{\text{OH}^-} = 3,667 \cdot 10^{-11}$, $c_{\text{HSO}_3^-} = 7,334 \cdot 10^{-11}$, а pH такого раствора равно 3,9.

Для поддержания таких значений pH раствора предложено использовать буферную смесь на основе труднорастворимой янтарной кислоты и её соли.

Использование труднорастворимой кислоты даёт возможность существенно увеличить ёмкость буферной смеси, так как в процессе выделения SO_2 янтарная кислота расходуется, но её концентрация не уменьшается за счет перехода в раствор кристаллов янтарной кислоты.

Если использовать насыщенный раствор янтарной кислоты, то концентрацию соли, например натриевой, этой кислоты в растворе с pH = 3,9

можно вычислить из уравнения $c_- = \frac{K_{\text{дис}} \cdot c_{\text{кислоты}}}{c_{\text{H}^+}} = 0,28$ моль/л, где c_- —

концентрация анионов, равная концентрации соли янтарной кислоты в растворе; $K_{\text{дис}} = 6,5 \cdot 10^{-5}$ — первая константа диссоциации янтарной кислоты [4]; $c_{\text{кислоты}}$ — концентрация непродиссоциировавшей кислоты, практически равная концентрации янтарной кислоты в растворе.

Таким образом, для получения газовой смеси с $P_{\text{SO}_2} = 1000$ Па необходимо приготовить раствор, содержащий:

$\text{NaHSO}_3 = 2$ моль/л,
 $(\text{CH}_2\text{COOH})_2 = 0,58$ моль/л,
 CH_2COONa
 |
 $\text{CH}_2\text{COOH} = 0,28$ моль/л.

Очень важно определить изменение концентрации реагентов и давление SO_2 при барботировании газового носителя через этот раствор.

В качестве примера возьмём объем раствора 6 л, в котором содержится 12 моль NaHSO_3 при объеме пропущенного газа 100 л, тогда количество моль унесенного SO_2 при 20°C составит 0,040 моль, концентрация HSO_3^- станет равной 1,993 моль/л. Используя значение константы гидролиза, вычисляем концентрацию $c_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1,611 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Так как $c_{\text{SO}_2} = c_{\text{H}_2\text{SO}_3}$, то давление станет равным:

$$P_{\text{SO}_2} = c_{\text{SO}_2} \cdot K = 1,611 \cdot 10^{-2} \cdot 61,83 \cdot 10^3 = 996 \text{ Па.}$$

Таким образом, после пропускания 100 л носителя давление SO_2 согласно проведенным расчётам уменьшится на 0,4%.

Аналогичным образом можно рассчитать состав раствора для получения газового потока с постоянным содержанием сероводорода.

Литература

1. Исследование процесса улавливания сероводорода из природного газа и хвостовых газов применительно к условиям Астраханского газового месторождения. Отчет по х/т 80-231, Донецк, 1980. — 91 с.
2. Процесс «Purisol» // Hydrocarbon Process, 1979. — V. 59. — N 4. — P. 117–119.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1965. — 390 с.
4. Полинг Л., Полинг П. Химия. — М.: Мир, 1978. — 683 с.

О Афанасенко Л. Д., Ярым-Агаев Н. Л., Калиниченко В. П., Куковинец Е. В., 2008