РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА УЛАВЛИВАНИЯ АЭРОЗОЛЬНОЙ СЕРЫ В ПРОЦЕССАХ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

© П. С. Цамаева, А. А. Эльмурзаев, А. П. Колесник

ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова, Грозный, Россия

Процессы переработки сероводородсодержащих газов сопровождаются получением множества проблем. В данной статье проводится исследование процесса улавливания сероводорода изпутных нефтяных газов в присутствии растворителей. Процессы прямого окисления сероводорода на опытных образцах промышленных установок требуют создания эффективных процессов выделения серы и водорода из продуктов реакции. Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать соотношение растворимости элементарной и аэрозольной серы в органических растворителях. Результаты исследований показали, что органические растворители можно успешно использовать для создания технологии абсорбции аэрозольной серы, выявлен ряд положительных моментов применения органических растворителей, а также достичь степень улавливания до 95%.

Ключевые слова: сероводород, абсорбция, органические растворители, аэрозольная сера, регенерация, элементарная сера.

Установки получения серы из кислых газов, исходя из эффективности, оценивают по общей степени конверсии сероводорода. В то же время, с точки зрения влияния на окружающую среду, особое значение имеет общее количество двуокиси серы в составе конвекционных газов, выбрасываемых в атмосферу через дымовую трубу. Эти газы включают в себя не вступившие в реакцию H_2S , SO_2 и другие сернистые соединения, а также газовую серу после печей дожига SO_2 . Зачастую оборудование по производству серы включает в себя установки доочистки отходящих газов. На такого рода установках процесс осуществляется периодически при температуре ниже точки росы серы. Следовательно, важное значение приобретает процентный унос паров серы с газовым потоком.

Применение методов прямого окисления сероводородсодержащих газов требует создания эффективных процессов выделения серы и водорода из продуктов реакции. Соответственно, реализация такого рода процессов происходит на промышленных установках, которые, в свою очередь, должны обеспечить снижение

выбросов в атмосферу сернистого ангидрида, образующегося из серы после дожига отходящих газов, а также при сжигании в технологических печах углеводородных газов, содержащих n -е количество серы. После реакционного аппарата происходит конденсация основной массы серы и частичное образование аэрозольной серы. Этот метод является стандартным и требует дополнительных стадий доочистки.

В таблице 1 приведена растворимость аэрозольной серы в органических растворителях. Расположение выполнено в порядке возрастания растворимости по классам органических соединений. Из таблицы 1 видно, что наибольшей растворимостью аэрозольной серы обладает хлорбензол. Исходя из того, что составляющие хлорбензола весьма доступны, экономически целесообразно было бы предложить хлорбензол в качестве растворителя аэрозольной серы. Однако экологическая составляющая использования хлорбензола в качестве растворителя оставляет желать лучшего. Изучение процесса растворимости аэрозольной серы в органических растворителях необходимо проводить на промышленных установках

Таблица 1.

Растворимость серы в органических растворителях

№ п/п	Растворитель	Максимальная растворимость серы в растворителе, г/л	Массовая доля уловленной серы, %
1	ПЭГ-7 (100%)	10,0	71,9
2	ПЭГ-7+5%ДЭА (35% водный раствор)	12,0	82,6
3	ПЭГ-7+10%ДЭА (35% водный раствор)	20,5	87,4
4	ПЭГ-7+30%ДЭА (35% водный раствор)	30,5	89,0
5	МДЭА (100%)	3,0	62,6
6	ДЭА (35% водный раствор)	5,6	77,6
7	ПГ (100%)	3,0	59,6
8	МЭГ+10%ДЭА (35% водный раствор)	4,1	65,2
9	МЭГ+30%ДЭА (35% водный раствор)	7,8	68,2
10	Хлорбензол (99,9%)	200,0	92
11	Дизельное топливо	28,0	87,5
12	Полиэтиленполиамин	3,5	65,0
13	Кубовые амины	-	62,0

Рис. 1. Схема лабораторной установки получения аэрозольной серы и улавливания ее растворителями

1 – электropечь; 2 – плавильник серы; 3 – подогреватель азота; 4 – термopары; 5 – конденсатор; 6 – колонна с насадкой; 7 – емкость для растворителя; 8 – сероемкость; 9 – ротaмер; 10 – редуктор; 11 – баллон с азотом

Таблица 2.

Изучение процесса улавливания аэрозольной серы

Растворитель	Массовая доля растворенной серы, %	Массовая доля осажденной серы, %	Массовая доля уловленной серы, %	Массовая доля потерь серы, %	Примечания
ПЭГ-7 (100%)	43,3	28,6	71,9	28,1	Цвет раствора светло-желтый
ПЭГ-7 + 5% ДЭА (33% водный раствор)	82,6	-	82,6	17,4	Цвет раствора темно-коричневый
ПЭГ-7 + 10% ДЭА (33% водный раствор)	87,4	-	87,4	12,6	- // -
ПЭГ-7 + 30% ДЭА (33% водный раствор)	89,0	-	89,0	11,0	- // -
МДЭА (100%)	31,4	31,2	62,6	37,4	Цвет раствора зеленовато-желтый
ДЭА (33% водный раствор)	33,2	34,4	77,6	22,4	- // -
ПГ (100%)	28,0	31,4	59,4	40,6	Цвет раствора светло-желтый
МЭГ + 10% ДЭА (33% водный раствор)	39,8	25,4	65,2	34,8	- // -
МЭГ + 30% ДЭА (33% водный раствор)	68,2	-	68,2	31,8	- // -
Хлорбензол (99,97%)	92,0	-	92,0	8,0	Цвет раствора светло-желтый
Дизельное топливо	87,5	-	87,5	12,5	Цвет раствора светло-желтый
ПЭПА	35,0	30,0	65,0	35,0	Цвет раствора зеленовато-желтый

в реальных рабочих условиях. Только в этом случае можно получить реальную картину об эффективности растворителей. Результаты исследования процесса улавливания аэрозольной серы в присутствии вышеуказанных растворителей приведены в таблице 2. Исследования проводились на лабораторной установке получения аэрозольной серы и улавливания ее растворителями (рис. 1).

Установка была использована для определения интенсивности растворимости серы в растворителях. Также изучался процесс улавливания аэрозольной серы. Для получения положительного результата исследования по степени растворимости серы в растворителях в состав растворов вводили максимальное количество аэрозольной серы.

Результаты опытных исследований сравнивались с исследованиями ученых в этой области международного и российского масштаба.

Вероятно, что способность серы существовать в различных аллотропных модификациях приводит к тому, что при взаимодействии с различными растворителями она меняет цвет и форму. Окраска серы при взаимодействии с растворителями приведена в [1].

Использование некоторых растворителей, дающих хорошие результаты взаимодействия, ограничивалось последующей проблемой регенерации.

К примеру, регенерация растворителя из растворов серы с хлорбензолом осуществляется практически без потерь обычной отгон-

Таблица 3.

**Количественное соотношение растворимостей элементарной
и аэрозольной серы в органических растворителях**

Растворитель	Количество элементарной серы, растворенной методом добавления, г/л	Количество аэрозольной серы, растворенной методом абсорбции, г/л
ПЭГ-7 (100%)	3,5	10,0
ДЭА (33% водный раствор)	2,8	5,6
ДТ	15,0	28,0

кой при температуре 110-115°C. Однако при использовании в качестве растворителя хлорбензола необходимо включение в технологическую схему опытной плазмохимической установки ОГЗ дополнительно колонны регенерации [1].

Тема регенерации растворителей однозначно является неизученной, относительно количественного присутствия сероводорода в реальных газах и его влияния на процесс абсорбции.

Различное состояние элементарной серы – малоизученный процесс. Основывается это на том факте, что в свойствах элементарной и аэрозольной серы есть значительные отличия.

На основании экспериментальных данных получено соотношение растворимости элементарной и аэрозольной серы в органических растворителях (табл. 3). Для определения кон-

центрации растворенной серы использовали метод Шенигера [1].

Из таблицы 3 видно, что во всех исследуемых случаях растворимость аэрозольной серы лучше, чем элементарной.

Такое активное поведение аэрозольной серы и интенсивность окрашивания растворов дает основание предположить об образовании химических связей с растворителями. Из литературы [2] известно, что при добавлении аминов увеличивается активность серы при взаимодействии с органическими веществами.

Для того чтобы выявить структурные превращения, растворы подверглись анализу современными техническими методами хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектрометрии. Результаты анализа методом хромато-масс-спектрометрии следующие:

Таблица 4.

Анализ раствора серы в хлорбензоле

Условия проведения анализа	
Газ-носитель	гелий
Расход газа	1,5 -2,0 мл/мин
Время анализа	5 -7 мин
Температура испарителя	270°C
Температура колонки в режиме:	
- начальная температура;	80°C;
- конечная температура;	250°C;
- скорость программирования	10°C/мин

Таблица 5.

Определение структурного составляющего органического вещества

Условия проведения анализа	
Источник ИК-излучения	Керамический стержень с платино-родиевой спиралью накала
Толщина слоя пробы	пленка 2, 0,025 мм
Масштаб абсцисс	7,5 мм/100 см ⁻¹
Время записи	10 мин/лист

Анализ раствора серы в хлорбензоле производился на хромато-масс спектрометре ITD-800 фирмы «Finnigan» (США), в качестве сорбента был использован – ДВ-1. Результаты анализов сведены в таблицу 4.

Из проведенного анализа видно, что существуют два пиковых значения хлорбензола и серы. Результаты анализов растворов методом ИК-спектроскопии: при определении структурного составляющего органического вещества использовалась инфракрасная спектроскопия.

С целью использования автоматического режима регистрации инфракрасных спектров был выбран диапазон волновых значений чисел 4000÷400 см⁻¹. Для этого был использован спектрофотометр «РЕСО Д-751Д». В этом спектральном диапазоне лежат полосы поглощения почти всех функциональных групп органических молекул, на основании полученных спектров возможны как идентификация, так и количественный анализ [3]. Результаты анализов сведены в таблицу 5.

Изучение инфракрасных спектров растворов серы в хлорбензоле, аминах ПЭГ-7 позволило сделать вывод, что при проведении лабораторных экспериментов при соответствующих температурах в интервале 125-140°C и атмосферном давлении, аэрозольная сера с вышеперечисленными растворителями не создает химических соединений [1].

При добавлении аминов в растворы гликолей наблюдаются незначительные валентные колебательные спектры связей ν (C-S) при 650 см⁻¹, ν (S=O) при 1050 см⁻¹. Это говорит о том, что между серой и органическими соединениями существует слабая связь. Есть вероятность, что химические связи возникают только с молекулами растворителя ПЭГ-7. Это означает, что амины просто выполняют роль катализаторов [4].

При использовании полиэтиленгликоля отсутствуют спектры, характерные для соединений серы. Этот факт позволил сделать вывод, что длительный контакт растворителя с сероводородсодержащим газом и аэрозольной серой не приводит к образованию устойчивых химических связей в системе «сера-растворитель». Можно сделать вывод, что полиэтиленгликоль ведет себя инертно по отношению к сернистым соединениям, которые содержатся в реакционных газах установок получения серы.

Результаты исследований показали, что вышеперечисленные виды органических растворителей весьма успешно можно применять при разработке технологии абсорбции аэрозольной серы с достижением степени улавливания до 95%. Исследования показали несколько перспективных моментов использования органических растворителей в качестве реакционных смесей, которые будут использованы в дальнейших исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА\

1. Эльмурзаев А. А. Разработка методов улавливания аэрозольной серы и усовершенствование технологии прямого окисления сероводорода на твердых катализаторах: Диссертация ... канд. техн. наук. Астрахань, 2006.

2. Губайдуллин И.М. Информационно-аналитическая система решения многопараметрических обратных задач химической кинетики: Автореферат диссертации ... докт. физико-математ. наук. Уфа, 2012.
3. Инструкция по обслуживанию спектрофотометра. С. 13, 16, 27.
4. Исмаилова З.Ф., Джексенов М.К., Исмаилов Ф.Р., Богатырев Т.С. Исследование аминов в реакции синтеза реагентов для нейтрализации сероводорода в жидкой среде. Сообщение 1. Нефтепереработка и нефтехимия // Научно-технические достижения и передовой опыт. 2018. №8. С. 26-29.

DEVELOPMENT OF AN OPTIMAL METHOD FOR CAPTURE OF AEROSOL SULFUR IN THE PROCESS OF DIRECT HYDROGEN SULFUR OXIDATION

© P. S. Tsamaeva, A. A. Elmurzaev, A. P. Kolesnik
GSTOU named after acad. M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia

The processes of processing hydrogen sulfide-containing gases are accompanied by many problems. This article investigates the process of capturing hydrogen sulfide from associated petroleum gases in the presence of solvents. The processes of direct oxidation of hydrogen sulfide on prototypes of industrial plants requires the creation of efficient processes for the separation of sulfur and hydrogen from the reaction products. The experimental data obtained make it possible to calculate the ratio of the solubility of elemental and aerosol sulfur in organic solvents. The research results have shown that organic solvents can be successfully used to create a technology for the absorption of aerosol sulfur, a number of positive aspects of the use of organic solvents have been identified, as well as to achieve a collection rate of up to 95%.

Keywords: hydrogen sulfide, absorption, organic solvents, aerosol sulfur, regeneration, elemental sulfur.

REFERENCES

1. El'murzaev, A. A. (2006) *Razrabotka metodov ulavlivaniya aerol'noi seriy i usovershenstvovanie tekhnologii pryamogo okisleniya serovodoroda na tverdykh katalizatorakh*. Dissertatsiya na soiskanie uchenoi stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk. [Development of methods for capturing aerosol sulfur and improvement of technology for direct oxidation of hydrogen sulfide on solid catalysts. Ph. D. Thesis], Astrakhan.
2. Gubaidullin, I. M. (2012) *Informatsionno-analiticheskaya sistema resheniya mnogoparametricheskikh obratnykh zadach khimicheskoi kinetiki*. Avtoreferat dissertatsii na soiskanie uchenoi stepeni doktora fiziko-matematicheskikh nauk. [Information-analytical system for solving multiparameter inverse problems of chemical kinetics Abstract of D.Sc. Dissertation], Ufa.
3. Instruktziya po obsluzhivaniyu spektrofotometra. [Instructions for the maintenance of the spectrophotometer], Pp. 13, 16, 27.
4. Ismagilova, Z. F., Dzheksenov, M. K., Ismagilov, F. R. and Bogatyrev, T. S. (2018) 'Issledovanie aminov v reaktsii sinteza reagentov dlya neutralizatsii serovodoroda v zhidkoi srede. Soobshchenie 1. Neftepererabotka i neftekhiya' [Study of amines in the reaction of synthesis of reagents for neutralization of hydrogen sulfide in liquid sulfur. Message 1. Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices]. *Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt*. №8. Pp. 26-29.