

ЕКОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЧНА КІБЕРНЕТИКА

УДК 66.047.45

М. С. Мальований, д-р. техн. наук, проф.; Н. С. Ріпак

УТИЛІЗАЦІЯ СІРКОЛУЖНИХ ВІДХОДІВ ШЛЯХОМ ВИКОРИСТАННЯ ЇХ ДЛЯ ЕКСТРАГУВАННЯ СІРКИ З БІДНИХ СІРЧАНИХ РУД

Досліджено процес екстрагування сірки із сірчаної руди сірколужним розчином — відпрацьованим розчином гідроксиду натрію після абсорбції ним сірководню із газової системи. Встановлені значення коефіцієнтів дифузії та розроблена принципова технологічна схема.

Вступ

Лужний спосіб очищення газів від сірководню є одним із найдосконаліших, оскільки дозволяє отримати високий ступінь очищення із використанням порівняно недорогих реагентів та обладнання. Часто у синтез-газі, який очищується від сірководню лужним методом, містяться меркаптани. Вони також зв'язуються лугом, забезпечуючи повноту очищення. Але в результаті очищення утворюються відходи — сірколужні розчини, які містять у своєму складі сульфід та гідросульфід натрію. І саме відсутність ефективних методів утилізації цих відходів є стримуючим фактором у збільшенні області впровадження лужного способу очищення газових сумішей.

Одним із ефективних способів утилізації цих відходів є використання їх як сировини для виробництва полісульфідів — продукту, який широко застосовується у різних галузях промисловості (у виробництві полісульфідних каучуків, гідрометалургії, целюлозно-паперовій та шкіряно-переробній промисловості, а також у сільському господарстві, та у процесах одержання тонкодисперсної сірки [1]).

Об'єкт дослідження

Об'єктом дослідження є сірколужні розчини — багатотоннажний відхід очищення газів від сірководню. Для утилізації цих відходів запропоновано використовувати їх як сировину для виробництва полісульфідних розчинів. Другим реагентом в процесі синтезу полісульфідних розчинів може служити грудкова сірка або сірковмісні тверді продукти. Авторами запропоновано використовувати як джерело сірки бідні сірчані руди, які у великих об'ємах залягають у межах Язівського та Подорожнянського родовищ сірчаних руд. В процесі екстрагування сірки із пористого інертного скелету сірчаної руди в розчин переходять продукти хімічної реакції сульфиду натрію та сірки — полісульфіди натрію. Для розроблення технології процесу необхідно розв'язати такі наукові задачі: дослідити кінетику екстрагування сірки сірколужними розчинами із бідної сірчаної руди, встановити механізм процесу, визначити кінетичні чи дифузійні константи та їх залежність від температури, розробити принципову технологічну схему процесу.

Матеріали та методи досліджень

В процесі реалізації лужного методу очищення сірководень реагує з лугом із отриманням кислих та середніх солей [2, 3].



Тому ці солі і становлять основний склад сірколужних розчинів. Окрім того в склад розчину входять органічні сульфіді та гідросульфіді, однак через невелику кількість органічних складових в газі в подальших дослідження присутність цих органічних сполук не досліджувалась і не враховувалась ні в експериментальних дослідженнях, ні в математичному моделюванні.

Як реагент для екстрагування сірки із бідних руд використовувався сірколужний розчин, в який вливалась певна кількість NaOH (ця кількість визначалась із стехіометричних співвідношень, виходячи із визначеного заздалегідь вмісту NaHS в сірколужному розчині) для проходження реакції (3). Таким чином, по суті вилуговування сірки проходило розчином сульфіді натрію за реакцією



Термодинамічно стійкими є полісульфіді за умови $n = 2, 4$ і 5 . Дані [4] свідчать, що у розчині є декілька форм полісульфідів, вміст яких визначається умовами термодинамічної рівноваги, тому завжди ступінь полісульфідності n (середній показник) є не цілим числом.

Експериментальні дослідження кінетики екстрагування сірки з сірчаніх руд розчином сульфіді натрію з отриманням полісульфідів, проводили у термостатованому реакторі за фіксованого числа обертів мішалки (300 об/хв.). Реагентом був відхід очищення газів від сірководню у кількості 1,5 л, в який попередньо додавався розчин гідроксиду натрію 40 % концентрації у кількості, яка визначалась з умови проходження реакції (3). Як сировину використовували низькосортну сірчану руду тонкорозсіяної текстури Подорожнянського родовища фракції 3...5 мм з початковим співвідношенням тверда фаза : рідина = 600 г/л. Вміст загальної сірки в розчині визначався йодометричним методом.

Результати та їх обговорення

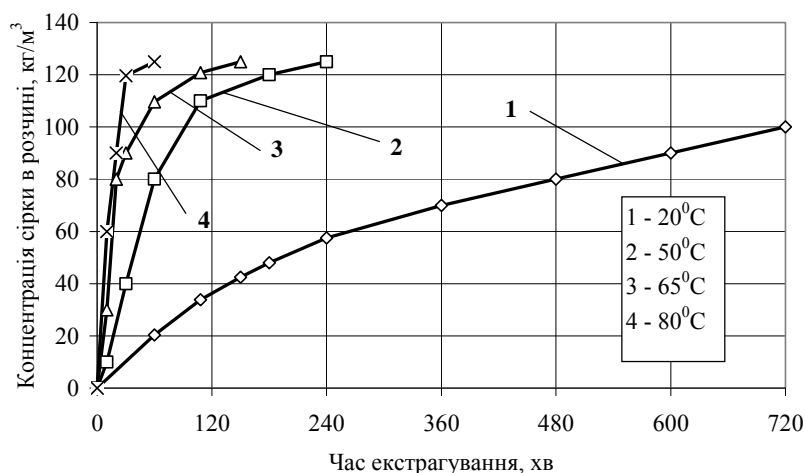


Рис. 1. Кінетика екстрагування сірки із бідної сірчаної руди

Досліджуючи, в процесі відбування реакцій із реактора відбирали проби, які аналізували на вміст загальної сірки. Результати досліджень відображені на рис. 1.

На основі даних, наведених в [5], апіорі взято припущення, що процес лімітується дифузиею реагенту в поровому просторі частинки руди.

Механізм екстрагування, що лімітується внутрішньою дифузиею, детально досліджувався і такий процес, можна представити у вигляді рівняння [5]

$$\tau = \frac{\rho R^2 \Phi(\varphi)}{CD}, \quad (6)$$

де

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{6} \frac{\varphi^2}{2} - \frac{\varphi^3}{3}. \quad (7)$$

ρ — густина речовини, яка екстрагується (у нашому випадку сірка) в об'ємі частинки, з якої проходить екстрагування, кг/м³; R — радіус частинки, м; C — концентрація екстрагенту, кг/м³; τ — поточне значення часу, с; D — коефіцієнт дифузії, м²/с.

Як впливає з рівняння 6, між τ та функцією безрозмірного радіусу $\Phi(\varphi)$ повинна існувати лінійна залежність. Результати експериментальних досліджень кінетики екстрагування сірки із

відходів зберігання сірки, які показані на рис. 1, використовували для перевірки припущення про внутрішньодифузійний механізм процесу екстрагування. Для цього будували залежність між τ та функцією безрозмірного радіусу $\Phi(\phi)$. Вигляд цієї залежності проказаний на рис. 2.

З рис. 2 та формули (1) випливає, що між τ та $\Phi(\phi)$ існує лінійна залежність. Ступінь лінеаризації цієї залежності перевірялась із використанням програми Excel. Для всіх досліджуваних температур коефіцієнт кореляції лінеаризацій не перевищував значення $R^2 = 0,9612$, що підтверджує значимість лінеаризацій, а отже і взяті апріорі допущення про внутрішньодифузійний характер процесу. Цей факт також дає можливість реалізації процесу для різних температур, використовуючи побудовані кореляції для визначення значення коефіцієнта дифузії, рівняння (6) та дані рис. 2.

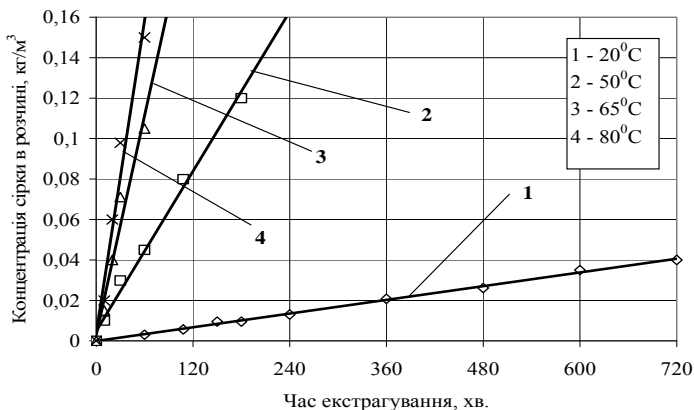


Рис. 2. Залежність між τ та функцією безрозмірного радіусу $\Phi(\phi)$ для екстрагування сірки із бідної сірчаної руди

Значення визначених таким чином коефіцієнтів дифузії склали:

- для температури 20 °C, $D = 0,3268 \cdot 10^{-10}$;
- для температури 50 °C, $D = 2,672 \cdot 10^{-10}$;
- для температури 65 °C, $D = 6,889 \cdot 10^{-10}$;
- для температури 80 °C, $D = 16,78 \cdot 10^{-10}$.

Залежність коефіцієнта дифузії від температури показана на рис. 3.

Згідно з теоретичними даними, залежність коефіцієнта дифузії від температури носить експоненціальний характер. Тому розраховані нами коефіцієнти дифузії з допомогою програми Excel апроксимовані експоненціальною залежністю (рівняння 8).

$$D = 0,0916 \exp(0,0659t). \quad (8)$$

Встановлені значення коефіцієнтів дифузії можуть бути використані для технологічних розрахунків реальних процесів.

На рис. 4 показана принципова технологічна схема утилізації сірколужних стоків (відходів очищення газів від сірководню) шляхом виробництва полісульфідних розчинів із використанням низькосортної сірчаної руди як джерела сірки.

У відповідності з технологічною схемою, в реактор 5 подаються відходи очищення газів від сірководню (із ємності-сховища 1 насосом 2 у мірник 11, потім насосом 4 в апарат з мішалкою 5). В реактор з мішалкою 5 подається, також, концентрований розчин гідроксиду натрію (із ємності-сховища 8 насосом 12 в мірник 9, пізніше насосом 10 в апарат з мішалкою 5).

Сірчана руда в реактор 5 подається із бункеру 3 шнековим транспортером через ваговий дозатор 7. Після формування порції сірчаної руди необхідної маси, вона поступає безпосередньо в реактор з мішалкою 5.

Після проведення в реакторі з мішалкою вилуговування сірки і утворення полісульфиду натрію, отримана пульпа насосом 6 надходить на барабанний фільтр 14, де проходить фільтрування пульпи і відділення від неї нерозчинного осаду. Виділений осад надходить на утилізацію. Він може використовуватися, як наповнювач, для виробництва сіркобетонів або сіркоасфальтів. Готовий розчин полісульфиду натрію насосом 16 подається в ємність-цистерну 13, звідки за потреби його відвантажують споживачам.

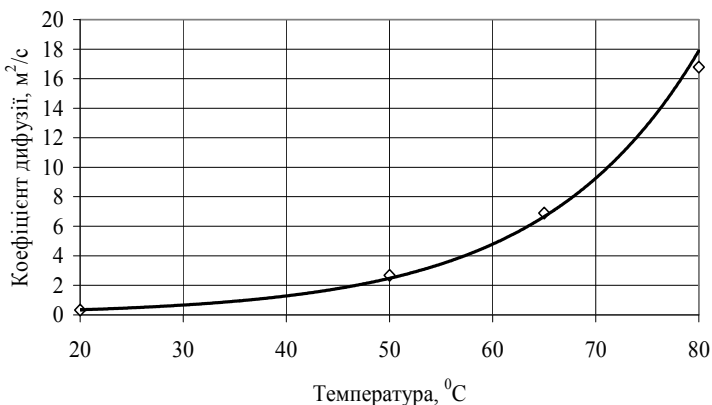


Рис. 3. Залежність коефіцієнта дифузії від температури в процесі екстрагування сірки із бідної сірчаної руди

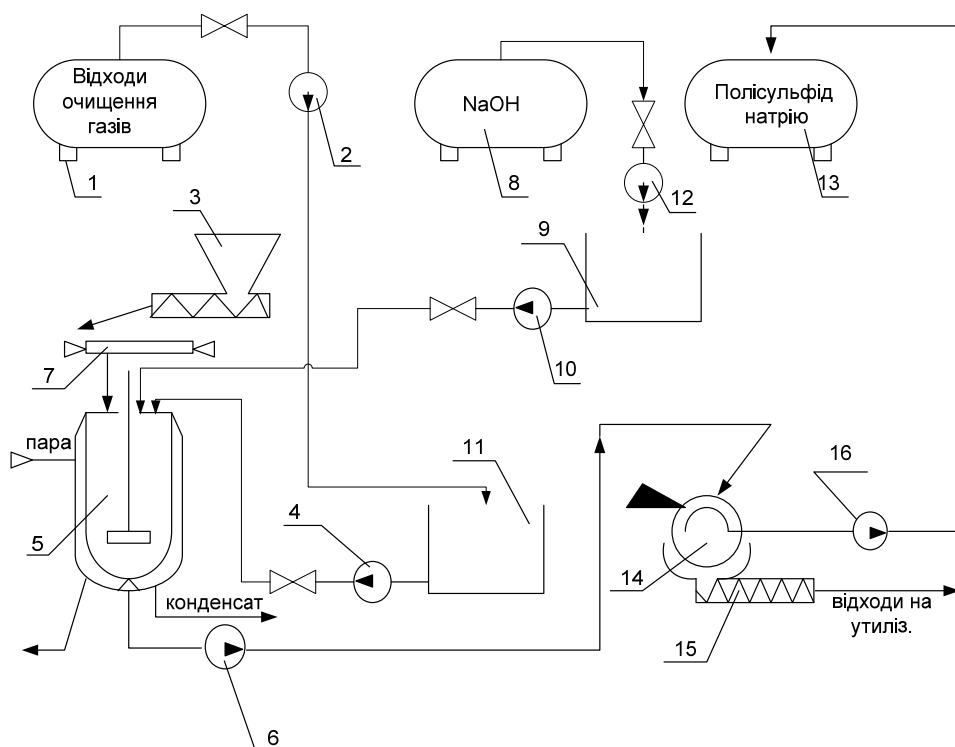


Рис. 4. Принципова технологічна схема виробництва полісульфідів натрію шляхом екстрагування сірки розчином сульфиду натрію із сірчаної руди 1 – ємність – збірник сірколужних стоків; 2, 4, 6, 10, 12, 16 – насос, 3 – шнековий живильник сірчаної руди, 5 – реактор, 7 – дозатор, 8 – збірник гідроксиду натрію; 9, 11 – мірники, 13 – збірник розчину полісульфиду натрію, 14 – барабанний фільтр, 15 – шнековий транспортер

Висновки

Отже, в результаті проведених досліджень встановлено, що вилуговування сірки із сірчаної руди сірковмісними відходами відбувається за механізмом внутрішньої дифузії.

Експериментально досліджена кінетика процесу та встановлені значення коефіцієнтів дифузії. Розроблена принципова технологічна схема процесу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Мальований М. С. Теоретичні основи процесів автокаталітичного розчинення сірки та розроблення технології полісульфідів натрію: автореф. дис. на здоб. наук. ступ. д-ра техн. наук. : спец. 05.17.08 «Процеси і апарати хімічних виробництв», 05.17.01.Технологія неорганічних речовин» / М. С. Мальований. — Львів, 1997. — 36 с.
2. Большаков Г. Ф. Сераорганические соединения нефти / Г. Ф. Большаков. — Новосибирск : Наука, 1986. — 243 с.
3. Харлампида Х. Э. Кинетические закономерности каталитического окисления нефтяных сульфидов / Х. Э. Харлампида, Э. В. Чиркунов, В. Г. Иванов // ЖОХ. — 1997. — Т. 67, вып. 3. — С. 434—437.
4. Самсонов Г. В. Сульфиды / Г. В. Самсонов, С. В. Дроздова. — М., 1972. — 304 с.
5. Аксельруд Г. А. Массообмен в системе твердое тело–жидкость / Г. А. Аксельруд. — Львов : Изд. Львовского университета, 1970. — 188 с.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології

Стаття надійшла до редакції 27.10.10
Рекомендована до друку 20.01.12

Мальований Мирослав Степанович — завідувач кафедри, **Рінак Назарій Степанович** — асистент. Кафедра екології та охорони навколишнього середовища, Національний університет «Львівська політехніка», Львів