УДК 541.138.2

**В.Т. Яворський, А.В. Слюзар, І.П. Мерцало, О.О. Тригуба, Я.А. Калимон**
Національний університет “Львівська політехніка”

# ОДЕРЖАННЯ ДРІБНОДИСПЕРСНОЇ СІРКИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЮ РЕГЕНЕРАЦІЄЮ ПОГЛИНАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ НАТРІЮ КАРБОНАТУ

*@ Яворський В.Т., Слюзар А.В., Мерцало І.П., Тригуба О.О., Калимон Я.А.,2008*

**Досліджено вплив концентрації компонентів поглинального розчину очищення газів від сірководню і технологічних параметрів на швидкість та селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню до сірки. Показано, що електрохімічна регенерація дає змогу одержувати дрібнодисперсну сірку з високою селективністю.**

**The influence of absorbing solution components concentration and technological characteristics on velocity and selectivity of the hydrogen sulphide anodal oxidation to sulphur in carbonate solutions of methods of gases purification from the hydrogen sulphide is investigated. It is rotined that an electrochemical regeneration allows to get sulphur with high selectivity.**

**Постановка проблеми.** Дрібнодисперсна сірка широко застосовується у сільському господарстві, у гумо-технічній галузі, у будівництві тощо. Потреба в ній в Україні становить понад 400 тис.тонн на рік. Одержання її помолом грудкової сірки є трудомістким і затратним процесом [1].

Одним з перспективних методів одержання дрібнодисперсної сірки може бути анодне окиснення сульфідних розчинів. Такі розчини отримують в результаті очищення газів від сірководню. Розроблення електрохімічного окиснення хемосорбованого сірководню, очевидно, дасть змогу одержувати дрібнодисперсну сірку з високим виходом, застосовувати високоінтенсивне малогабаритне обладнання в установках очищення газів від сірководню та позбутись відхідних розчинів і необхідності їхньої утилізації.

**Аналіз попередніх досліджень і публікацій.** Питання анодного окиснення сульфідної сірки стосується багато робіт, серед яких можна виділити роботи [2–5]. Досліджено окиснення натрію сульфіду на платині, вуглецевих матеріалах, дисперсному золоті, ртуті. Показано, що здебільшого у різних умовах окиснення (pH, потенціал анода) основним продуктом є сірка. Вказується, що утворена сірка пасивує електрод [2, 4], відновлення його активності можливе при розчиненні сірки (з утворенням полісульфідів), її окисненні або відновленні. Розрядження на аноді молекул води або гідроксид-іонів також сприяє очищенню поверхні електрода, а атомарний кисень бере участь в окисненні сульфід-іонів з одержанням сірки [3]. На жаль, ці роботи мають теоретичний характер, результати досліджень не завжди збігаються, здійснювались в умовах буферних розчинів, за невисоких густин струму.

Виконаними нами пошуковими дослідженнями [6] електролізу розчину з концентраціями (в кг/м$^3$) NaHS – 1, $Na_2CO_3$ – 3, $NaHCO_3$ – 11 і $Na_2S_2O_3$ – 195 встановлено, що за густини струму 15А/дм$^2$, pH 8,5…8,9 і часу 5 хв досягається повне окиснення сульфідної сірки, основним продуктом анодного окиснення є дрібнодисперсна сірка. Дослідження здійснювались у присутності натрію тіосульфату, окиснення якого створює конкуренцію анодному окисненню сульфід-іона.

**Метою роботи** було дослідження впливу концентрації компонентів і різних технологічних чинників на одержання дрібнодисперсної сірки з хемосорбованого сірководню при електрохімічній регенерації карбонатних поглинальних розчинів.

**Методика проведення досліджень і аналізів.** Експерименти виконували у скляному бездіафрагмовому електролізері відкритого типу об’ємом 0,5 дм$^3$, обладнаному перемішувальним пристроєм. Анодом слугувала платина (0,03 дм$^2$), катодом – платинований титан. Содовими

розчинами з різним вмістом (кг/м$^3$) натрію карбонату – 5, 10, 15 абсорбували сірководень (до концентрацій, що не перевищували вміст за стехіометричним рівнянням реакції $H_2S+Na_2CO_3=NaHCO_3+NaHS$) і подавали на електроліз. Час електролізу становив 5 хв, густина струму – 15 А/дм$^2$. Дослідження виконували за кімнатної температури. До, під час та після закінчення електролізу відбирали проби розчину, які за відомими методиками аналізували на вміст $S^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $SO_3^{2-}$ та $SO_4^{2-}$. Після електролізу продукт відфільтровували та аналізували на вміст сірки.

**Результати досліджень і їхнє обговорення.** Результати досліджень впливу концентрації компонентів розчину на швидкість окиснення хемосорбованого сірководню (υ) і селективність його окиснення до сірки ($C_s$) подана у табл. 1. Швидкість анодного окиснення залежить від концентрації хемосорбованого сірководню та практично не залежить від вмісту натрію карбонату чи гідрогенкарбонату, набуваючи значення у межах 0,01…0,02 моль $H_2S$/ (м$^2$·с) в умовах досліджень.

При збільшенні концентрації хемосорбованого сірководню в розчині, для всіх досліджених концентрацій натрію карбонату, підвищується швидкість його анодного окиснення. Згідно з відомим рівнянням Фарадея швидкість окиснення – це величина, яка пропорційна до густини струму

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot i \cdot S \cdot \tau \Rightarrow \upsilon = \frac{m}{M \cdot \tau \cdot S} = \frac{i}{n \cdot F}, \qquad (1)$$

де m – маса прореагованої речовини, кг; M – молярна маса, кг/кмоль; n – кількість електронів, F – число Фарадея, А·год, τ – час, с; S – площа анода, м$^2$; $i$ – густина струму, А/м$^2$.

Оскільки густина струму в умовах досліджень залишалась сталою, то швидкість окиснення також повинна залишитись постійною і становити ~ 0,0078 моль/(м$^2$·с). Зростання швидкості окиснення в умовах досліджень можна пояснити тим, що, крім електрохімічного, відбувається і хімічне окиснення сульфідної сірки киснем повітря. Тому при зростанні концентрації хемосорбованого сірководню у розчині збільшується швидкість його окиснення киснем повітря. Відомо [1], що окиснення сірководню киснем – повільний процес, який каталізується сполуками d-елементів. Очевидно, у нашому випадку зростання швидкості окиснення хемосорбованого сірководню киснем повітря каталізується наявністю електродів – платини і платинованого титану.

*Таблиця 1*

**Вплив складу розчину на швидкість окиснення сірководню і селективність його окиснення до сірки**

| № | Склад розчину, г/л | | Вміст $S^{2-}$,г/л | | $pH_{кін}$ | $C_s$, % | υ, моль/(м$^2$·с) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Na_2CO_3$ | $NaHCO_3$ | до е-зу | Після е-зу | | | |
| 1 | 5 | - | 0,49 | 0,29 | 9,4 | 84,1 | 0,009 |
| 2 | | | 0,84 | 0,55 | 9,5 | 82,2 | 0,013 |
| 3 | | | 1,19 | 0,80 | 9,5 | 79,2 | 0,017 |
| 4 | 10 | - | 0,56 | 0,35 | 9,2 | 84.3 | 0,009 |
| 5 | | | 0,79 | 0,49 | 9,1 | 84.9 | 0,013 |
| 6 | | | 1,05 | 0,68 | 9,0 | 86,1 | 0,016 |
| 7 | | | 1,28 | 0,77 | 8,9 | 87,3 | 0,022 |
| 8 | 15 | - | 0,42 | 0,19 | 9,9 | 72,3 | 0,010 |
| 9 | | | 0,93 | 0,69 | 9,9 | 70,6 | 0,010 |
| 10 | | | 1,24 | 1,01 | 9,9 | 69,2 | 0,010 |
| 11 | 3 | 11 | 0,22 | 0,12 | 9,0 | 85,2 | 0,004 |
| 12 | | | 0,56 | 0,18 | 8,8 | 88,1 | 0,016 |
| 13 | | | 0,74 | 0,26 | 8,7 | 89,1 | 0,021 |
| 14 | | | 0,90 | 0,38 | 8,6 | 90,5 | 0,022 |

Застосування концентрованих за натрію карбонатом (15 г/л і вище) розчинів призводить до зниження селективності окиснення, очевидно, через високе значення pH. Оскільки під час досліджень спостерігалось зростання pH в часі, а, як відомо, за pH більше від 9 сірка диспропорціонує, то використання розчинів з таким pH для одержання сірки неефективне.

Часткова заміна у розчині натрію карбонату на натрію гідрогенкарбонат дає змогу знизити pH. Незважаючи на те, що така заміна призводить до зниження поглинальної здатності розчину і до

деякого збільшення витрат енергію на циркуляцію поглинального розчину, швидкість окиснення хемосорбованого сірководню залишається на тому самому рівні і це вказує на можливість використання таких гідрогенкарбонат – карбонатних розчинів для очищення газів від сірководню.

Оптимальний ступінь насичення сірководнем поглинального розчину з вмістом компонентів у еквівалентному співвідношенні $NaHCO_3$ до $Na_2CO_3$, що дорівнює 2…3 (загальна лужність 0,2 екв/дм$^3$) повинна становити 90…95 %, що відповідає pH = 8…8,5. Селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню у сірку становить 88...91 %. За якістю одержана сірка відповідає вимогам ГОСТ 127-76 сорт 9985. За більшого насичення розчинів сірководнем падатиме рушійна сила абсорбції та можлива часткова його десорбція на стадії регенерації розчину.

У літературі впливу інтенсивності перемішування для анодного окиснення розчинних сульфідів надають особливого значення, оскільки з цим чинником пов‘язують дифузійний опір, що створює сірка, яка осідає на поверхні анода. Величиною інтенсивності вважали критерій Рейнольдса ($Re_ц$)

$$Re_ц = \frac{n \cdot \rho \cdot d_м^2}{\mu} \qquad (2)$$

де $d_м$ – діаметр мішалки, м; n – кількість обертів, с$^{-1}$; ρ – густина розчину, кг/м$^3$; μ – в’язкість, кг/(с·м).

Дослідження впливу інтенсивності перемішування здійснювали для розчину, що містив 3 кг/м$^3$ $Na_2CO_3$ і 11 кг/м$^3$ $NaHCO_3$, в електролізері об‘ємом 0,3 дм$^3$. Швидкість обертів мішалки змінювали у межах 0…700 с$^{-1}$. Результати досліджень подано у табл. 2.

*Таблиця 2*

**Вплив інтенсивності перемішування на швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню та селективність його окиснення до сірки**

| № | $Re_ц$ | Аналіз розчину | | | | | | Селективність окиснення $C_s$,% | Швидкість окиснення, υ, моль/(м$^2$·с) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | до електролізу | | після електролізу | | | | | |
| | | pH | $S^{2-}$, г/л | pH | $S^{2-}$, г/л | $S_{тіо}$, г/л | $S^0$, г/л | | |
| 1 | - | 8,2 | 0,78 | 9,0 | 0,074 | - | 0,706 | 90,45 | 0,0173 |
| 2 | 960 | | | 8,7 | 0,065 | - | 0,715 | 91,65 | 0,0175 |
| 3 | 2740 | | | 8,7 | 0,054 | - | 0,726 | 93,02 | 0,0178 |
| 4 | 5020 | | | 8,6 | 0,046 | - | 0,734 | 94,14 | 0,0180 |
| 5 | 5890 | | | 8,8 | 0,033 | 0,008 | 0,725 | 92,92 | 0,0183 |
| 6 | 7110 | | | 9,0 | 0,043 | 0,029 | 0,708 | 90,75 | 0,0180 |

Як показали результати досліджень, збільшення інтенсивності перемішування практично не впливає на швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню. Тобто в умовах досліджень утворена сірка не створює дифузійного опору. Це свідчить про те, що адгезія твердої сірки до платини є невеликою, і, крім того, можливе очищення поверхні анода киснем, що електрохімічно виділявся в процесі. За $Re_ц$ вище ніж 5700 селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню до сірки зменшується. Це можна пояснити зростанням pH в електролізері, інтенсивною турбулізацією розчину, кращою абсорбцією кисню з повітря (у розчині аналіз показав наявність натрію тіосульфату, досліди 5,6 табл. 2) і не виключена можливість відновлення на катоді сірки, яка відцентровою силою відкидалась до нього.

**Висновки.** Висока швидкість та селективність окиснення хемосорбованого сірководню дає підстави стверджувати про можливість організації методу очищення газів від сірководню содовими розчинами з анодним окисненням хемосорбованого сірководню до сірки. Подальші дослідження будуть спрямовані на оптимізацію конструкції електролізера і використання дешевших анодів.

*1. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. – М.:Химия, 1985.–328 с. 2. Жданов С.И. Электрохимия серы и ее неорганических соединений//Итоги науки и техники. Серия Электрохимия. – М.:ВИНИТИ, 1981.Т.17. – С.230–283. 3. Шмаков С.А., Тарасевич М.Р., Дрибинский А.В., Рылов В.А. Кинетика реакции электроокисления сероводорода на активированном угле // Электрохимия. – 1989. Т.15 №3. – С. 376–382. 4. Шмаков С.А., Дрибинский А.В., Тарасевич М.Р., Рылов В.А. Адсорбция диоксида серы и сероводорода на активированном угле // Электрохимия. – 1989. Т.15, №2. – С. 147–152. 5. Шмаков С.А., Дрибинский А.В., Тарасевич М.Р., Рылов В.А. Электрохимическое окисление сероводорода на углеродных катализаторах и дисперсном золоте // Электрохимия.- 1986.Т.12, №10.–С.1368-1370. 6. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А., Мерцало І.П., Тригуба О.О. Електроліз відпрацьованого поглинального розчину хінгідронного методу очищення газів від сірководню //Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – №6. – С.99–101.*