



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1038278 A

3(5D) C 01 В 17/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 3435900/23-26
(22) 05.05.82
(46) 30.08.83. Бюл. № 32
(72) Э.П.Пай и Н.Н.Кундо
(71) Ордена Трудового Красного Знамени институт катализа Сибирского отделения АН СССР
(53) 661.21(088.8)
(56) 1. Патент СССР № 376930, кл. С 01 В 17/02, 1973.
2. Патент США № 3773662, кл. 280-50, 1973.

(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ из водных растворов неорганических соединений серы путем обработки их сероводородом в присутствии катализатора, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве катализатора используют раствор окисей или гидроокисей алюминия или кремния во фтористоводородной кислоте с концентрацией указанных элементов $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л и процесс ведут при $\text{pH} = 4,0-6,0$ и температуре $20-80^\circ\text{C}$.

(19) SU (11) 1038278 A

Изобретение относится к каталитическим способам обезвреживания растворов, содержащих неорганические соединения серы в виде солей аммония или щелочных металлов, таких как: сульфиты, тиосульфаты, бисульфиты, полиитионаты, образующихся при поглощении SO_2 водными сорбентами из отходящих газов установок Клауса, выбросных газов металлургических производств, энергетических установок сжигания серо-содержащего топлива, а также для обезвреживания других водных потоков, образующихся на промышленных предприятиях с целью утилизации серы, и для возможности использования очищенного водного потока для тех же нужд.

Разработано довольно много способов извлечения серы из растворов после абсорбции SO_2 с использованием H_2S как восстановителя.

Известен способ получения серы из сульфитсодержащих водных растворов путем обработки их восстановителем при повышенной температуре с образованием тиосульфатов, которые далее восстанавливают, например сероводородом, до полисульфидов при 100-370°C и повышенном давлении до 48 атм с последующим разложением их с образованием серы [1].

Недостатком данного способа является необходимость осуществления стадии восстановления тиосульфатов при повышенном давлении.

Наиболее близким к предлагаемому является способ обработки тиосульфатного раствора сероводородом, в котором насыщенный тиосульфатом аммония (или щелочного металла, или щелочно-земельного металла) раствор реагирует с сероводородом (молярное соотношение к тиосульфату выбирается из области от 3,5:1,0 до 10:1,0) при 175-350°C, давлении 7-352 атм и времени контакта 0,6-60 мин. При этом способ осуществляют как без катализатора, так и в присутствии катализатора, в качестве которого используют окиси или сульфиды металлов переменной валентности VI и VII групп, нанесенные на активированный уголь или огнеупорные окиси.

Обработанный сероводородом поток, содержащий полисульфидное соединение и непрореагировавший сероводород, резко охлаждается на 25-150°C. При этом происходит разрушение полисульфидов и выделяется элементарная сера. Если температура охлажденного раствора выше температуры плавления серы $\approx 115^\circ\text{C}$, то сера отделяется в виде плава, или если $T < 115^\circ\text{C}$, то сера в виде твердой фазы отделяется от раствора сепарацией без понижения давления. После этого свобод-

ный от серы поток уменьшением давления до атмосферного разделяется на водный поток, имеющий существенно сниженное содержание тиосульфата, и газовый поток, содержащий непрореагировавший сероводород [2].

К недостаткам известного способа относится следующее: все стадии процесса проводятся при значительно повышенном давлении и высокой температуре; многостадийность процесса, т.е. осуществляется перевод тиосульфата в полисульфиды, а затем проводится из разрушение с образованием элементарной серы.

Цель изобретения - упрощение процесса.

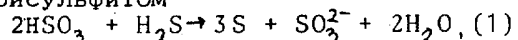
Поставленная цель достигается описываемым способом получения, заключающемуся в обработке водных растворов неорганических соединений серы сероводородом при 20-80°C pH=4,0-6,0 и в присутствии катализатора, в качестве которого используют раствор окисей или гидроксидов алюминия или кремния во фтористоводородной кислоте с концентрацией указанных элементов $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л и процесс ведут при pH = 4,0 - 6,0 и температуре 20-80°C.

Выбор интервала температур обусловлен тем, что образующиеся на производстве реальные потоки имеют температуру около 100°C, поэтому для поддержания температуры в этих пределах не требуется дополнительных затрат энергии для охлаждения раствора (ниже 20°C) или нагревания (выше 80°C).

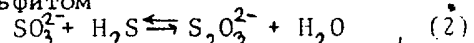
Выбор интервала pH раствора обусловлен тем, что при pH меньше 4,0 возникают ограничения по выбору материала для изготовления аппаратуры вследствие сильной коррозии в кислой среде, при pH больше 6,0 реакция идет по другой схеме с образованием полисульфидов.

При проведении реакции восстановления без катализатора в предлагаемых условиях в растворе, содержащем сульфит, бисульфит, тиосульфат и полиитионаты, протекают следующие основные реакции:

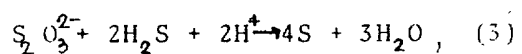
с бисульфитом



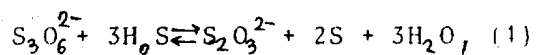
с сульфитом



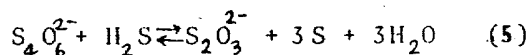
с тиосульфатом



с полиитионатами



или



и т.д.

Реакции 1, 2, 4 и 5 проходят быстро с большой скоростью, а реакция 3 медленно, и является лимитирующей, т.е. основной проблемой при восстановлении соединений, перечисленных выше, является восстановление тиосульфата. В связи с этим разработан предлагаемый эффективный гомогенный катализатор.

Раствор катализатора готовится из окисей или гидроокисей кремния или алюминия путем растворения их в плавиковой кислоте следующим образом.

Образец А.

100 мл 35%-ной фтористоводородной кислоты помещают во фторопластовую или полиэтиленовую емкость и охлаждают до 0°C. Затем небольшими порциями добавляют SiO₂ так, чтобы температура раствора не превышала 5°C. После прибавления 0,1092 г (1,82 · 10⁻³ моль) SiO₂ емкость герметично закрывают и оставляют выстаиваться раствор без охлаждения не менее 12 ч. Полученный таким образом раствор имеет концентрацию кремния, равную 1,82 · 10⁻² моль/л.

Образец Б.

0,1420 г (1,82 · 10⁻³ моль Al(OH)₃ растворяют в 100 мл 35%-ной по методике, описанной при изготовлении образца А. Полученный раствор катализатора имеет концентрацию алюминия, равную 1,82 · 10⁻² моль/л.

Аналогичным образом готовят растворы катализаторов из окиси алюминия и гидроокиси кремния. Концентрация основного компонента в растворе катализатора (кремния, алюминия) не должна превышать 0,35 моль/л. Полученные таким образом растворы используют как каталитические добавки к контактному раствору, содержащим сернистые соединения, подвергаемые восстановлению сероводородом.

Восстановление растворов, содержащих неорганические соединения серы сероводородом изучают на объемной статической установке с качающимся термостатированным стеклянным реактором при атмосферном давлении (P_{H₂S} = P_{общ} - P_{H₂O}).

Ввиду непостоянства скорости восстановления во время опыта, обусловленного уменьшением концентрации исходных серосодержащих соединений в растворе, в качестве меры каталитической активности используют

среднюю скорость поглощения сероводорода 1 л контактного раствора с начального момента до момента, соответствующего 1/3 полного поглощения.

Для создания соответствующего pH раствора используют аммиачно-ацетатные буферы. Буферные растворы готовят следующим образом: к 3 н. раствору уксусной кислоты прибавляют 3н. раствор NH₄OH и разбавляют дистиллированной водой.

В табл.1 представлено испытание контактных растворов с разными катализаторами при их различных концентрациях.

Опыты проводят при следующих условиях: T_{оп} = 50°C pH_{p-pd} = 5,0 P_{H₂S} = 660 мм рт.ст.

В табл.2 представлено испытание контактных растворов при различных температурах.

Во всех примерах pH_{p-pd} = 5,0.

В табл.3 представлено испытание контактных растворов при различных значениях pH растворов. Опыты проводят при T = 50°C P_{H₂S} = 660 мм рт.ст.

В табл.4 приведено испытание растворов, в состав которых входят различные неорганические серосодержащие соединения.

Таким образом, как видно из табл.1-4, следует, что каталитическое восстановление серосодержащих соединений в растворе проходит: в одну стадию без образования промежуточных соединений-полисульфидов; при температуре существенно ниже температуры процесса прототипа и не требует дополнительных энергетических затрат; при атмосферном давлении, что существенно упрощает аппаратное оформление; в среде, близкой к нейтральной, что также не накладывает дополнительных требований к применяемым материалам для изготовления аппаратов; в присутствии малых количеств катализатора, отличающегося простотой приготовления и использованием для этой цели дешевых и доступных соединений (SiO₂, Al₂O₃, HF и др.), тогда как в процессе прототипа используются катализаторы, включающие в себя такие компоненты, как Pt, Pd, Co, Mo и т.п.

Т а б л и ц а 1

Пример	Состав контактного раствора (водный раствор)	Количество компонентов, моль/л	Тип катализатора	Средняя скорость реакции, моль H_2S / л·мин
1 (для сравнения)	$(NH_4)_2S_2O_3$	1,0	-	$9,6 \cdot 10^{-3}$
2	$(NH_4)_2S_2O_3$	1,0		$30,8 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	Si	
	HF	1,0		
3	$(NH_4)_2S_2O_3$	1,0	Al	$55,4 \cdot 10^{-3}$
	Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-3}$		
	HF	1,0		
4 (для сравнения)	$(NH_4)_2S_2O_3$	0,4	-	$2,0 \cdot 10^{-3}$
5	$(NH_4)_2S_2O_3$	1,0		$50,6 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$0,5 \cdot 10^{-3}$	Si + Al	
	Al(OH) ₃	$0,5 \cdot 10^{-3}$		
	HF	1,0		
6	$(NH_4)_2S_2O_3$	0,4		$5,75 \cdot 10^{-3}$
	Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	Al	
	HF	1,0		
7	$(NH_4)_2S_2O_3$	0,4		$4,68 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$2 \cdot 10^{-1}$	Si	
	HF	1,0		
8	$(NH_4)_2S_2O_3$	0,4		$4,9 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	Si	
	HF	1,0		

Т а б л и ц а 2

Пример	Состав контактного раствора (водный раствор)	Количество компонентов, моль/л	Температура, °C	Средняя скорость реакции моль H_2S / л·мин
1 (для сравнения)	$(NH_4)_2S_2O_3$	1,0	20	$0,85 \cdot 10^{-3}$
2	$(NH_4)_2S_2O_3$	1,0		$2,7 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	20	
	HF	1,0		

Продолжение табл. 2

Пример	Состав контактного раствора (водный раствор)	Количество компонентов, моль/л	Температура, °C	Средняя скорость реакции $\frac{\text{моль } \text{H}_2\text{S}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$
4 (для сравнения)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4	50	$2,0 \cdot 10^{-3}$
9	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4		$6,2 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	50	
	HF	1,0		
4 (для сравнения)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4	80	$18,6 \cdot 10^{-3}$
2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,0		$73,2 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	80	
	HF	1,0		

Т а б л и ц а 3

Пример	Состав контактного раствора (водный раствор)	Количество компонентов моль/л	pH раствора	Средняя скорость реакции, $\frac{\text{моль } \text{H}_2\text{S}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$
10 (для сравнения)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4	6,0	$1,1 \cdot 10^{-3}$
11	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4		$6,0 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	6,0	
	HF	1,0		
1 (для сравнения)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,0	5,0	$9,6 \cdot 10^{-3}$
2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,0		$30,8 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	5,0	
	HF	1,0		
12 (для сравнения)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4	4,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$
13	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4		$12,0 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	4,0	
	HF	1,0		

Т а б л и ц а 4

Пример	Состав контактного раствора (водный раствор)	Количество компонентов, моль/л	pH раствора	Температура, °C	Средняя скорость реакции, $\frac{\text{моль H}_2\text{S}}{\text{л.мин}}$
14 (для сравнения)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4	5,0	50	$2,0 \cdot 10^{-3}$
15	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4			$9,0 \cdot 10^{-3}$
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	4,5	50	
	HF	1,0			
16	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4			$30,1 \cdot 10^{-3}$
	Na_2SO_3	0,4	4,9	60	
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$			
	HF	1,0			
17	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4			$38,0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$	0,1	4,9	60	
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$			
	HF	1,0			
18 (для сравнения)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4			
	$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$	0,1	5,0	60	$7,8 \cdot 10^{-3}$
	Na_2SO_3	0,1			
19 (для сравнения)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,4			
	$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$	0,1	5,0	60	$49,0 \cdot 10^{-3}$
	Na_2SO_3	0,1			
	SiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$			
	HF	1,0			

Редактор Н.Ковалева Составитель Л.Темирова
 Техред А.Бабинец Корректор А.Ильин

Заказ 6131/22 Тираж 471 Подписное

ВНИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал НИИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4