

硫化氢吸收液的电化分解条件研究

常 华 周 理 苏 伟

(“化学工程”国家重点实验室·天津大学化工学院)

常华等.硫化氢吸收液的电化分解条件研究.天然气工业,2006,26(8):138-140.

摘 要 理想的脱硫工艺应满足体积小、费用低、净化度高、无二次污染等要求。在碱性溶液吸收微量硫化氢时同步进行电解,可有效减小设备体积,并将硫化氢转变为氢气和硫磺,不产生恶气味。为此,实验研究了温度、浓度、电流密度、pH 值等因素对电解阳极过程的影响,确定了适宜的电解条件,并在该条件下进行了吸收实验。结果表明,在最佳电解条件下,硫化钠溶液能充分吸收天然气中经变压吸附提浓的硫化氢(800 mg/m³),吸收率大于 99.9%。

主题词 天然气 脱硫 吸收 电解 硫化氢 实验室试验

本实验针对 CNG 汽车加气站天然气的净化要求,采用载液膜吸附剂,实现了脱硫吸附剂的常温再生,仅仅通过变压操作就可将 H₂S 浓度由 150 mg/m³ 左右浓缩至 600~800 mg/m³[1-2]。本项研究将脱附的 H₂S 用碱性硫化钠溶液吸收,同时对吸收液进行电解,探索天然气脱硫装置小型化、清洁化的新途径;重点研究了电解液 pH 值、硫化钠溶液浓度、温度、电流密度等电解工艺参数对阳极过程的影响,并在最佳电解条件下进行吸收硫化氢的实验。

一、实验情况

1.实验装置

微量硫化氢吸收与电解同步实验装置流程分别如图 1、2 所示。气体从下方通入吸收液,入口处为多孔烧结玻璃气体分配器,出口处的硫化氢浓度用变色硅胶检测管检测。采用 H 型电解槽,以高纯石墨作阳极,镍作阴极,阳离子交换膜为隔膜。阳极液

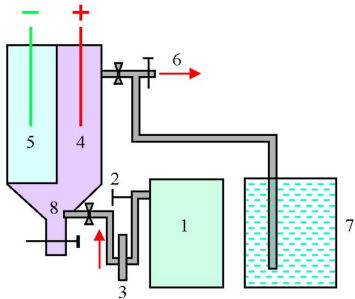


图 1 吸收—电解联合实验装置示意图

注:1.H₂S 气源;2.入口检测;3.流量计;4.阳极液;5.阴极液;6.出口检测;7.氢氧化钠溶液;8.气体分配器

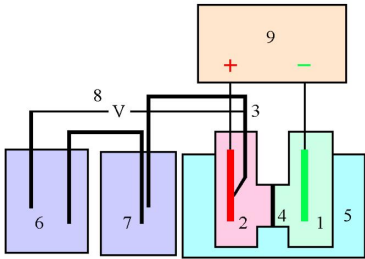


图 2 电解条件实验装置示意图

注:1.阴极;2.阳极;3.鲁金毛细管;4.隔膜;5.恒温水浴;6.饱和甘汞参比电极;7.盐桥;8.电压表;9.电源

为硫化钠溶液,阴极液为氢氧化钠溶液,实验中采用饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,监测电解过程中的阳极电位并记录槽压、电流,电解结束时分析阳极液中的 S 和 S²⁻ 的浓度,测量阳极液 pH 值。采用 TD1718 三路稳压稳流电源作为电解电源并显示电流,用 DT9205 数字万用表测量阳极电位和槽压,恒温水浴的温度波动小于 0.2℃。

2.实验试剂

实验试剂主要有:含 H₂S 的标准气(浓度 2087 mg/m³),甲烷气(纯度大于等于 99.9%),Na₂S·9H₂O,NaOH,NaAC-HAC 缓冲溶液(pH=4.5~5.0),HCHO 溶液,Na₂SO₃,碘标准溶液和淀粉指示剂。实验所用硫化氢气源采用硫化氢标准气和纯甲烷气配制。化学试剂为分析纯,Na₂S 溶液采用新近煮沸过的去离子水配制,电解前用碘标准溶液分析浓度,其他溶液均用去离子水配制。

3.分析方法

(1)硫化氢含量的测定。采用南京江达科技公

作者简介:常华,女,1976 年生,硕士研究生;现就职于核工业部北京化工冶金研究院。地址:(101149)北京市通州区九棵树 145 号化工公司。电话:(010)51674420。E-mail:crystal.changhua@tom.com

司提供的变色硅胶 H_2S 检测管检测混合气中的硫化氢含量。

(2) 单质硫(S)含量的测定。向溶液中加入 HAC 并加热,使溶液中的 S^{2-} 挥发。加入过量 Na_2SO_3 ,使 S 与 Na_2SO_3 反应生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,再加甲醛溶液掩蔽过量的 Na_2SO_3 ,以 0.5% 淀粉溶液为指示剂,用碘标准溶液滴定至终点。滴定在溶液呈弱酸性且环境温度低于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰浴中进行,以 NaAC-HAC 缓冲溶液维持滴定过程中 pH 值的稳定^[3]。

(3) 总含硫量测定。先用碘标准溶液将 S^{2-} 氧化为 S,用上述方法确定溶液中的含硫总量。

(4) S^{2-} 含量测定。溶液中总含硫量与零价硫(S)含量的差值即为 S^{2-} 含量。

二、结果及讨论

1. 电解工艺条件

(1) Na_2S 浓度的影响

为考察溶液中 Na_2S 浓度对阳极反应的影响,在温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、电流密度 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ 条件下,对不同浓度的 Na_2S 阳极液进行电解。以阳极电位(ΔE)达到 0.6 V 为电解终点^[4],测定了 ΔE 达到 0.6 V 时,溶液中通过的电量(定义为 $Q_{\max}$)、阳极产物中 S^{2-} 浓度、S 浓度及 S^{2-} 转化率(表 1)。

表 1 Na_2S 浓度对阳极反应的影响表

$Q=0$		$Q=Q_{\max}$			$Q_{\max}$ (Ah)
S^{2-} 浓度	S 浓度	S^{2-} 浓度	S 浓度	S^{2-} 转化率	
0.47	0.04	0.22	0.28	52.0%	2.88
0.70	0.07	0.23	0.47	67.2%	3.36
0.92	0.08	0.25	0.71	72.6%	5.52

注:浓度单位为 mol/L ; $\Delta E = E_{\text{anode}} - E_0$ (E_0 为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,饱和甘汞电极的电位);Ah 是电量单位,安培·小时,下同; Q 代表电量。

由表 1 可知,尽管初始阳极液中 S^{2-} 浓度不同,电解至阳极电位达到 0.6 V 时溶液中的 S^{2-} 的浓度却比较接近。可见阳极电位的增大与反应物 S^{2-} 的浓度降低有关,因为施加恒定电流时,使 S^{2-} 以恒定的速度氧化为 S,电极表面的 S^{2-} 浓度降低,液相主体中的 S^{2-} 因浓度差向电极表面扩散,当 S^{2-} 的扩散速度大于其被氧化的速度之前,阳极电位随 S/ S^{2-} 浓度比值增大而缓慢上升,但当 S^{2-} 的浓度降到一定值后,向电极表面扩散的 S^{2-} 就不足以补偿阳极表面电子的消耗,阳极电位会快速上升。因此,增大 Na_2S 溶液浓度有利于提高 S^{2-} 的转化率, Na_2S 浓度在 0.5 至饱和的范围都是适宜的。

(2) 温度的影响

在上述确定的最佳浓度下,以 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 为阳极液, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 为阴极液,在 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流下恒流电解,考察温度对阳极反应的影响,结果如图 3、4 所示。图 3 为阳极电位 ΔE 与电量的关系, $Q_{\max 1}$ 、 $Q_{\max 2}$ 、 $Q_{\max 3}$ 分别为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下,阳极电位达到 0.6 V 时溶液中通过的电量。图 4 为 S^{2-} 的转化率和 S 的液相收率随电量的变化,图中 R 为 S^{2-} 的转化率, P 为 S 的液相收率。图 3 表明,随着温度升高,阳极电位减小、溶液中通过的电量增大,因为升高温度不仅有利于单质硫溶解,减轻钝化,而且降低了电解液的液相电阻,强化了液相传质,补偿了因反应物浓度降低而引起的浓差极化。图 4 表明,温度越低,转化率和收率的差值越大。温

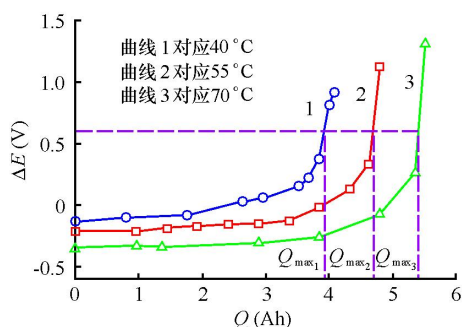


图 3 温度对阳极电位的影响图

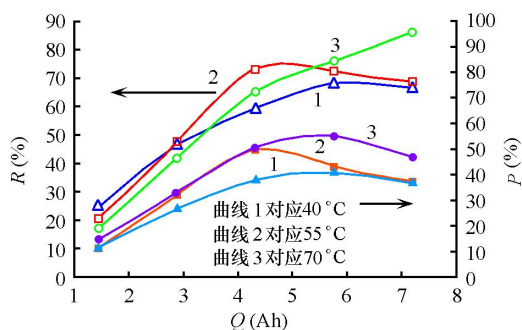


图 4 温度对 S^{2-} 转化率和 S 的液相收率的影响图

度较高时, S^{2-} 的转化率一直呈上升趋势。温度较低时 S^{2-} 的转化率在电解后期趋于平衡,说明高温时 S^{2-} 发生深度氧化生成 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 及 SO_4^{2-} 的反应更易进行。硫的液相收率存在极大值,因此该过程不适宜深度电解。综合以上各因素,选择电解温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$,电解深度 70%。

(3) 阳极电流密度的影响

若溶液中无副反应发生,则 S^{2-} 的转化率和 S 的液相收率应相等,阳极电流效率接近 100%。在温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,考察了电流密度对 S^{2-} 转化率(R)和 S 的液相收率(P)以及阳极电流效率的影响(表 2)。

表 2 阳极电流密度的影响表

电流密度 (mA/cm ²)	Q _{max} (Ah)	Q=Q _{max}		
		R	P	电流效率
10	6.08	84.3%	73.5%	107.8%
20	5.52	75.5%	65.2%	96.3%
30	5.04	73.4%	57.3%	88.7%
40	4.8	70.3%	53.3%	87.2%

注:阳极液,1 mol·L⁻¹Na₂S;阴极液,1 mol·L⁻¹NaOH。

由表 2 可知,Δ*E* 达到 0.6 V 时,*Q*_{max}、*R*、*P* 及阳极电流效率均随着电流密度增大而下降。电流密度越大,*R* 和 *P* 的液相收率的差值越大。说明随着电流密度增加,*S*²⁻ 发生深度氧化的趋势变大。因为高电流密度使阳极极化增强,阳极电位升高,在高电位下 *S*²⁻ 容易发生深度氧化。在 10 mA/cm² 的电流密度下,阳极电流效率大于 100%,这是因为有化学反应发生,空气中的氧将 *S*²⁻ 氧化,使得电流效率偏大,反应时间越长此影响越大。

(4) 电解过程 pH 值的稳定性研究

维持电解过程 pH 值的稳定,是硫化钠溶液连续吸收 H₂S 并对其进行电解的重要条件。为考察电解过程中 pH 值的稳定性,在 70 ℃ 和电流密度 20 mA/cm² 条件下,测定了 pH 值随电量变化关系。

图 5 表明,随着阳极液初始 pH 值的增大,电解过程中阳极液的 pH 值稳定性增强。加入 NaOH 的 Na₂S 阳极液在整个电解过程中,pH 值较为稳定;不加 NaOH 的 Na₂S 阳极液,在开始电解时,溶液的 pH 值比较稳定,电解至阳极液中 *S*²⁻ 的转化率达到 75% 时,溶液的 pH 值开始下降。当阳极液中通入一定量的 CO₂ 时,电解过程中 pH 值难以维持稳定,一直呈下降趋势。因此,硫化钠电解的适宜 pH 值宜维持在 13.2 左右。

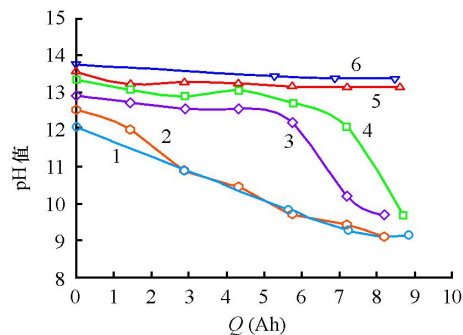


图 5 电解过程中 pH 值的稳定性变化图

2. 硫化氢的吸收实验

为考察碱性 Na₂S 溶液对微量 H₂S 的吸收效

果,在上述确定的最佳电解条件下,测定了以 1 mol·L⁻¹Na₂S 溶液为吸收液,在 70 ℃ 下进行了 5 h 的吸收实验验证。进气中 H₂S 的浓度为 710~730 mg/m³,流量为 100 mL/min,每 0.5 h 用 H₂S 检测管检测入口及出口处硫化氢浓度,结果见图 6。

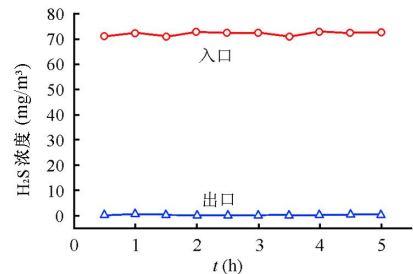


图 6 吸收前后混合气中硫化氢含量的变化图

进气中 H₂S 的平均浓度为 720 mg/m³,出口 H₂S 的平均浓度为 0.85 mg/m³,吸收率为 (720-0.85)/720×100%=99.9%。其出口浓度远远低于大气排放标准。5 h 的实验显示非常稳定的工况,表明以碱性硫化钠溶液吸收硫化氢同时对吸收液进行电解的工艺是可行的。

三、结 论

(1) 以碱性硫化钠溶液吸收硫化氢,吸收率大于 99.9%,出口 H₂S 的平均浓度低于 1 mg/m³。

(2) 在吸收的同时对碱性硫化钠溶液电解,可在阳极得到硫磺,阴极得到氢气。适宜的电解条件为:Na₂S 浓度大于 0.50 mol·L⁻¹,电解温度 55~70 ℃,电流密度为 10~20 mA/cm²,电解液的 pH 值约为 13.2。

参 考 文 献

[1] LI ZHOU, MIAO YU, YAPING ZHOU, et al. Feasibility study on pressure swing sorption for removing H₂S from natural gas [J]. Chem Eng Sci, 2004, 59 (12): 2401-2406.

[2] LI ZHOU, LIMEI ZHONG, MIAO YU, et al. Sorption and Desorption of Minor Amount of H₂S on Silica Gel Covered with a Film of TEA [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43 (7): 1765-1767.

[3] 周于启, 曹晓东, 孙梅心, 等. 废水中含硫化物的定量测定[J]. 化工环保, 1991, 11(1): 36-38.

[4] PETROV K, SRINIVASAN S. Low temperature removal of hydrogen sulfide from sour gas and its utilization for hydrogen and sulfur production[J]. Int J Hydrogen Energy, 1996, 21(3): 163-169.