

氧化吸收硫化氢回收硫和氢的影响因素^①

刘常青 危 青 张平民 陈启元

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘 要 研究了以氯化铁水溶液处理低硫化氢含量的废气, 并用间接电解法回收其中的单质硫和氢气。用氯化铁水溶液处理硫化氢的过程包括三氯化铁水溶液氧化吸收硫化氢和吸收液电解再生制氢两部分。在实验研究的基础上综合评价了 H^+ 浓度、 Cl^- 浓度对硫化氢吸收率的影响和盐酸浓度对分解电压的影响。在电解制氢过程中, 盐酸浓度降低到 0.01 mol/L 时分解电压只有 1 V 左右, 仍远低于电解水制氢的分解电压。实验证明氯化铁水溶液氧化吸收硫化氢制取单质硫和电解制氢的循环是可行的。

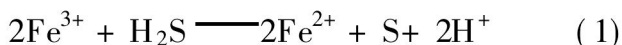
关键词 硫化氢 电解制氢 单质硫

中图法分类号 TX 5.701

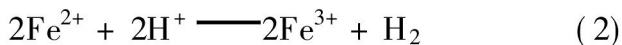
硫化氢常见于石油、化工、冶金等行业的废气中, 目前工业上通常采用改良的 Claus 法回收处理含硫化氢的废气, 但 Claus 法硫化氢回收率不高, 尾气达不到排放标准(空气中硫化氢的允许含量不超过 0.01 mg/L), 且所进行的高温气相催化反应, 操作条件难控制, 能量消耗高, 催化剂易老化, 特别是硫化氢中可以用作干净能源的氢未被回收。从 80 年代末、90 年代初开始, 有人提出了兼顾回收硫和氢的液相氧化吸收—电解再生的方法, 目前这一方法得到了广泛的注意和研究, 研究者选用的氧化剂体系有多种, 如碘液、蒽醌类、多价金属(Fe, V, Cu, Ni, Mn 等)的配合物及盐类等^[1-6]。在这诸多的氧化体系中, 铁盐体系优势更大一些, 因为该体系具有价廉、稳定、易操作等特点, 其中又以铁的硫酸盐和氯化物更为常见, 其特点是便于吸收液的电解再生和制取氢气, 而氯化物体系的腐蚀性较强, 但它的阴离子 Cl^- , 比硫酸盐体系中的多种价态阴离子 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 要简单, 且 SO_4^{2-} 在一定条件下具有氧化性。此外, 前人研究的多为高硫化氢含量的混合气(有的高达 30%), 其吸收率

一般在 90%~95%。实际上, 即使有 98% 的吸收率, 其硫化氢的残余量仍使尾气达不到排放标准, 况且, 低浓度硫化氢是污染的主要气源。为此作者以处理低含量硫化氢(5%左右)气体为目的, 研究用氯化铁溶液氧化吸收硫化氢的条件和一些主要影响因素, 图 1 为间接电解法回收硫化氢的流程图。

在图 1 流程中, 氧化吸收时有



吸收液电解时有



反应(1)表明吸收时 H^+ 浓度不应高, 而反应(2)表明电解时高 H^+ 浓度是有利的, 这对矛盾能否统一是值得探讨的, Mizuta 等人^[7]提出以高盐酸浓度获取低分解电压, 并以提高三氯化铁含量的方法克服高酸度的不利作用, 但没有考虑 Cl^- 对吸收过程可能带来的影响。本文将讨论 H^+ 和 Cl^- 对氧化吸收硫化氢回收硫和氢气的影响。

1 实验方法

吸收温度为 70°C , 以氮气和硫化氢气配

① 国家自然科学基金资助项目 59374164 收稿日期: 1997-10-15; 修回日期: 1997-11-28
刘常青, 女, 37 岁, 副教授

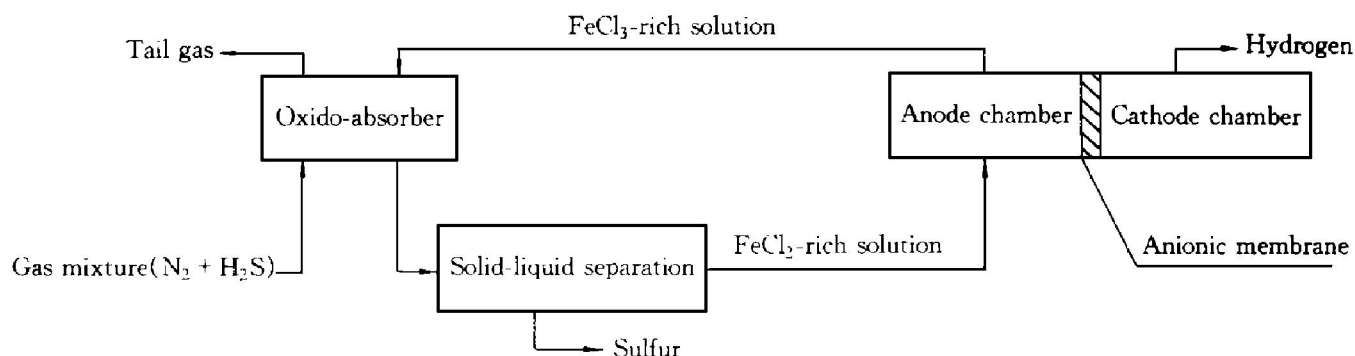


图 1 间接电解法回收硫化氢流程图

Fig. 1 Scheme of recovering hydrogen sulfide by indirect electrolysis

制的混合气流速为 200 mL/min; 采用间歇式吸收反应器, 反应时间周期定为 30 min; 考虑样品分析的准确性所要求的足够物料量, 确定了吸收液 FeCl_3 浓度为 0.215 mol/L; 以多孔鼓泡的方式将含硫化氢的混合气通入吸收液。用重铬酸钾容量法分析反应前后吸收液中 Fe (II) 含量的变化, 然后换算成被吸收的硫化氢量, 从而计算出硫化氢的吸收率:

$$\eta = (n_{\text{ab}} / n_{\text{in}}) \times 100\% \quad (3)$$

式中 n_{ab} 为被吸收的硫化氢物质的量, n_{in} 为通入反应器的硫化氢总物质的量。另外, 采用碘量法分析尾气中的残余硫化氢量, 用来计算出硫化氢的吸收率, 两种方法并用, 相互参照, 以保证分析的准确性。

2 实验结果与讨论

2.1 H^+ 浓度对吸收的影响

从化学平衡的角度看, H^+ 浓度增加会不利于吸收过程, 反应(1)的平衡常数:

$$K^{\ominus} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot (p_{\text{H}_2\text{S}} / p^{\ominus})} \quad (4)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = RT \ln K^{\ominus} = RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p^{\ominus}} - 2RT \ln a_{\text{H}^+} - 2RT \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (5)$$

整理式(5)得

$$\lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \right) = 0.5 \lg \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p^{\ominus}} \right) +$$

$$\text{pH} - \frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{4.606 RT} \quad (6)$$

由式(6)可见, pH 值愈大, $(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}})$ 比值愈大, 若设 $a_{\text{Fe}^{3+}}$ 不变, pH 值降低一个单位, 则有

$$\lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \right)_1 - \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \right)_2 = 1 \quad (7)$$

即得

$$(a_{\text{Fe}^{2+}})_2 = 0.1 (a_{\text{Fe}^{2+}})_1 \quad (8)$$

可见, 酸度增加会使 $a_{\text{Fe}^{2+}}$ 大幅度下降, 这必然使硫化氢的吸收率明显下降。

固定 FeCl_3 浓度为 0.215 mol/L, 分别用 HCl , H_2SO_4 调节溶液中的 H^+ 浓度, 测定了不同 H^+ 浓度时硫化氢的吸收率, 实验结果列于表 1。

表 1 不同酸度下的吸收率

Table 1 Absorptivities under different acidities*

$[\text{H}^+] / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \%$	$\eta_{\text{HCl}} / \%$
0.117	96.2	93.2
0.585	90.9	87.5
1.17	87.8	84.6
2.34	84.5	81.4
3.51	77.8	74.0

* $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ and η_{HCl} represent the absorptivities of hydrogen sulfide in solution containing H_2SO_4 or HCl

由表 1 可见, 随着 H^+ 浓度增大, 吸收率确实呈下降趋势, 而且, $\text{HCl}-\text{FeCl}_3$ 体系的吸收率下降比 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{FeCl}_3$ 体系的吸收率下降

得更快,这显然是由于 HCl 量增加时,不仅增加了 H^+ 浓度,还使 Cl^- 浓度增加,致使 $\text{Fe}(\text{III})$ 多以配离子形式存在。根据其各级配合常数的计算可知,随着 HCl 浓度的增加溶液中游离的 Fe^{3+} 浓度下降很快。此外,由于形成配离子,使离子间的非静电作用增强,从而导致离子活度系数下降^[8],即离子活度下降。按照反应速率方程 $r = kc(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})$,当 Fe^{3+} 浓度下降时,必然导致反应速率 r 下降,故吸收率下降。

2.2 Cl^- 浓度对吸收的影响

实验用 H_2SO_4 与 FeCl_3 调配溶液,使溶液中 FeCl_3 浓度为 0.215 mol/L , H^+ 浓度为 0.117 mol/L ,然后加入 NaCl 固体,使溶液中 Cl^- 浓度改变;实验温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$,氮气流量 190 mL/min ,硫化氢流量 10 mL/min 。实验结果列于表 2。

表 2 不同 NaCl 浓度下的吸收率

Table 2 Absorptivities under different NaCl concentrations

$[\text{NaCl}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\eta/\%$
0	96.2
0.5	94.3
1.17	92.4
3.51	91.2

由表 2 的数据可见,正如所预计的那样, Cl^- 的加入使 Fe^{3+} 与 Cl^- 以各级配合物形式存在,故使游离的 Fe^{3+} 浓度降低,从而导致吸收率的下降;将表 2 与表 1 的数据比较可见,单纯由 Cl^- 浓度增加而导致的吸收率下降趋势较只增加 H^+ 浓度或同时增加 H^+ 和 Cl^- 浓度的情况缓和。

从以上讨论可得, H^+ 和 Cl^- 浓度的增加都会使吸收率降低,特别是当 H^+ 和 Cl^- 浓度同时增加时,吸收率下降得更为明显。

2.3 盐酸浓度对分解电压的影响

使 $\text{Fe}(\text{III})$ 与 $\text{Fe}(\text{II})$ 比为 1:1,改变电解液中盐酸的含量,测出对应的分解电压,结果列于表 3。

由表 3 可见,随着 HCl 浓度增加,分解电压下降,但当 HCl 浓度增加到一定程度时,分解电压下降的幅度大减。因为 HCl 浓度增加,溶液的离子强度增大,致使溶液中离子活度下降,所以,靠增加 HCl 浓度来降低分解电压的效果应该是有限的,而 HCl 浓度增加势必增加对反应设备防、耐腐蚀的要求,这从经济角度考虑是不合算的;而从表 3 的数据还可见,当 HCl 浓度低至 0.01 mol/L 时,分解电压仍有 1.1 V ,这远远低于水的分解电压,且 HCl 浓度高对吸收过程十分不利。所以,氧化吸收—电解循环液不应选择高的 HCl 浓度。

表 3 不同盐酸浓度条件下的分解电压

Table 3 Decomposition voltages under different HCl concentrations

$[\text{HCl}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Decomposition voltages V/V				
	No. 1	No. 2	No. 3	Average	Theoretical
0.01	0.975	1.25	—	1.11	0.889
0.05	1.02	0.97	1.28	1.09	0.848
0.5	1.07	0.89	0.92	0.96	0.789
1.0	0.94	0.97	0.96	0.957	0.771

3 结论

(1) 氯化铁水溶液氧化吸收硫化氢的体系中酸度不宜高。

(2) 氯化铁水溶液氧化吸收硫化氢体系中 Cl^- 含量也不宜太高。

(3) 氧化吸收液的电解再生在低盐酸含量的条件下,分解电压也只有 1 V 左右,故整个氧化吸收—电解再生循环体系应该考虑低盐酸含量条件。

(4) 氯化铁水溶液氧化吸收硫化氢制取单质硫,吸收液电解再生制取氢气的循环构想是可行的。

REFERENCES

1 Kaline D W. Int J Hydrogen Energy, 1985, 10(3): 157.

- 2 Plummer M A. Hydrocarbon Processing, 1987, 66 (4): 38.
- 3 Amrit K J and Carl J C. Inorg Chim Acta, 1993, 214 (1- 2): 141.
- 4 Neumann D W and Scott L. AIChE J, 1984, 30(1): 62.
- 5 Dandapani B, Scharifker B R and Bockris J O. Proc Electrochem Soc, 1986, 86(4): 228.
- 6 Luo Wenli(罗文利) and Zhao Yongfeng(赵永丰), Journal of the University of Petroleum(石油大学学报), 1994, 18(4): 95.
- 7 Susumu M. Ind Eng Chem Res, 1991, (30): 1601.
- 8 Berry R S, Rice S A and Ross J. Physical Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980: 980.

EFFECTIVE FACTORS ON OXIDO-ABSORPTION OF HYDROGEN SULFIDE AND RECOVERY OF HYDROGEN AND SULFUR

Liu Changqing, Wei Qing, Zhang Pingmin and Chen Qiyuan
*Department of Chemistry, Central South University of Technology,
Changsha 410083, P. R. China*

ABSTRACT The indirect electrolysis method using FeCl_3 aqueous solution to treat waste gas containing low concentration H_2S has been studied with S and H_2 as the products. The H_2S recovery system consists of two processes: oxido-absorbing H_2S from waste gas by FeCl_3 aqueous solution, and electrolyzing the absorbing solution to produce H_2 . Based on the experimental data, the influences of H^+ and Cl^- concentrations on the absorptivity of H_2S , and the influences of HCl concentration on the decomposition voltage have been discussed. In the process of electrolysis, the decomposition voltage of the absorption solution will be only about 1 V, much lower than that of water when the concentration of HCl is reduced to 0.01 mol/L. The cycling of using FeCl_3 aqueous solution to absorb H_2S and recover S, and then reproduce H_2 by electrolyzing the solution has been proved to be feasible.

Key words hydrogen sulfide oxido-absorption electrolytic hydrogen production sulfur

(编辑 吴家泉)