

JÓZEF MARKOWSKI
MIECZYŚLAW LIS

**BADANIE WPLYWU pH ROZTWORU ROBOCZEGO
NA ILOŚĆ POWSTAJĄCEGO TIOSIARCZANU SODOWEGO
W PROCESIE ODSIARCZANIA GAZU KOKSOWNICZEGO METODĄ
„THYLOX”**

Wielu autorów zajmowało się zagadnieniem wpływu pH roztworu roboczego na ilość tworzącego się tiosiarczanu sodowego w procesie odsiarczania gazu koksowniczego metodą „Thylox”.

R.E. Lejbowicz i współautorzy (1) podają, że normalna wielkość pH roztworu roboczego po regeneracji powinna wynosić 7,7–7,95. Niska zasadowość roztworu może powodować wypadanie siarczku arsenawego, co powoduje zmniejszenie zdolności absorpcyjnej roztworu. Równocześnie nawet niewielka nadwyżka zasadowości powoduje przebieg reakcji ubocznych, co prowadzi do nagromadzenia się w roztworze tiosiarczanu sodowego.

Powstający w procesie odsiarczania tiosiarczany sodowy gromadzi się w roztworze roboczym, stanowi balast i musi być usuwany z obiegu, gdyż powoduje gorsze odsiarczanie gazu koksowniczego. W tym celu opracowano wiele metod prowadzących do zmniejszenia powstawania tiosiarczanu sodowego w procesie odsiarczania gazu koksowniczego. Jedną z tych metod jest dobranie odpowiedniej wartości pH roztworu roboczego. Ww. autor uważa, że najwłaściwsza wartość pH tego roztworu winna wynosić 7,7–7,95, gdyż przy tej wartości uzyskuje się wysoki stopień odsiarczania gazu koksowniczego dochodzący do 96%.

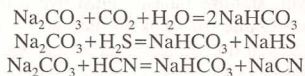
N. Jegorow i współautorzy (2) stwierdzają, pH roztworu absorpcyjnego jest ważnym wskaźnikiem jakościowym roztworu pochłaniającego siarkowódz z gazu koksowniczego. W wyniku wykonanych doświadczeń stwierdzono, że wielkość pH roztworu absorpcyjnego należy utrzymywać w granicach 7,8–7,9.

Podano, że przy wartości pH poniżej 7,8 zmniejsza się ilość tiosiarczanu sodowego, natomiast wzrasta znacznie korozja aparatury. S. Goljand (3) podaje, że roztwory robocze już przy $\text{pH}=8,2\text{--}8,4$ są nietrwałymi związkami i rozkładają się z wydzielaniem As_2S_3 . Natomiast przy wartościach

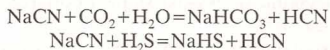
pH=7,8 zauważono większą trwałość wymienionych roztworów oraz mniejszą ilość powstającego tiosiarczuanu sodowego w reakcjach ubocznych.

J.A. Lewicz (4) podaje, że jedną z przyczyn złego stanu odsiarczania gazu koksowniczego jest to, że regulowano proces odsiarczania nie tylko przy pomocy pH roztworu roboczego, którego wartość utrzymywano w granicach 7,9–8,2. Przy takiej wartości zasadowość była wysoka i gaz źle się oczyszczał od siarkowodoru. Na podstawie wykonanych badań w Koksowni Dniepropietrowskiej wykazano, że dla dobrego oczyszczania gazu koksowniczego nie jest jedyną metodą utrzymywanie stałego pH roztworu absorpcyjnego. Stwierdzono, że zwiększając stężenie w roztworze arsenu As_2O_3 od 15–17 g/dm³ i przy doświadczalnie dobranym pH regenerowanego roztworu w granicach od 7,95 do 8,1 otrzymywało się trwałość roztworu roboczego, mniejszą ilość soli w reakcjach ubocznych i wystarczająco duży stopień odsiarczania gazu koksowniczego.

J.Ch. Ziemska (5) na podstawie badań wykonanych w Zakładach Koksowniczych w Zdanowie stwierdziła, że w warunkach normalnego procesu technologicznego pH roztworu absorpcyjnego powinno się utrzymywać w granicach 7,8–7,95. W wyniku badań stwierdzono, że wyższe pH od 7,95 powodowało rozkład nietrwałych soli tlenosiarkoarsenowych oraz wpływało na zwiększenie powstawania tiosiarczuanu sodowego. Ciekawy sposób proponują koksochemicy ZSRR (6) zalecając zbudowanie niewielkiej dodatkowej płuczki dla „dojrzewania” roztworu sody. W płuczce tej świeży roztwór sodowy należy przedmuchać gazem nieodsiarczonym (część strumienia gazu przed odsiarczaniem). Wskutek działania kwaśnych składników gazu zachodzą następujące reakcje:



Dalszy przepływ gazu powoduje wypieranie cyjanowodoru z jego soli sodowej działaniem CO_2 i H_2S :



Tak przygotowany roztwór nie będzie zawierał Na_2CO_3 lecz $NaHCO_3$ i niewielką ilość $NaHS$. Po wprowadzeniu do układu absorpcyjnego ww. roztworu nie będzie on już pochłaniał HCN , a tym samym nie powstanie rodanek sodowy. Obniżając przy tym sposobie wartość pH roztworu absorpcyjnego, osłabi się nasilenie reakcji powstawania tiosiarczuanu sodowego.

Jak wynika z literatury odnośnie do tego problemu nie określono jednoznacznie zależności pH roztworu roboczego od ilości powstających soli odpadowych, a w szczególności tiosiarczuanu sodowego. W pracy niniejszej

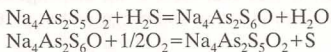
podjęto próbne badania w wyniku których wykazano, że zasadowość roztworu roboczego posiada istotny wpływ na ilości tworzących się soli odpadowych oraz na stopień oczyszczania gazu koksowniczego od siarkowodoru.

Metoda badań

Zakład koksowniczy huty w Częstochowie stosuje do odsiarczania gazu koksowniczego metodę Thylox.

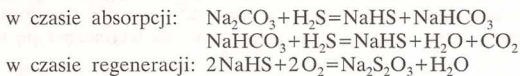
Metoda ta polega na absorpcji siarkowodoru przez słabo alkaliczny roztwór tiosiarczanu sodowego, a następnie na utlenianiu zaabsorbowanego siarkowodoru do siarki elementarnej przy pomocy tlenu z powietrza.

Najczęściej przebieg reakcji chemicznych przedstawiony jest następująco:



Podane wyżej dwie reakcje przebiegają w oddzielnych aparatach. Pierwsza reakcja zachodzi podczas przepuszczania gazu koksowniczego przez płuczkę absorpcyjną zwaną siarkowodorową. Następnie nasiarczony roztwór kieruje się do regeneracji, gdzie jest przedmuchiwany powietrzem. Powstająca w czasie regeneracji siarka jest oddzielana od roztworu, a zregenerowany roztwór kieruje się ponownie do płuczki absorpcyjnej.

W procesie odsiarczania gazu koksowniczego metodą Thylox obok reakcji głównych przebiegają reakcje uboczne a w szczególności:



Powstający tiosiarczan sodowy stanowi balast i musi być usuwany z obiegu, ponieważ utrudnia prowadzenie procesu odsiarczania gazu koksowniczego.

Jak wynika z przedstawionej literatury nie udało się opracować takiej technologii, aby zapobiec tworzeniu się tej soli w reakcjach ubocznych ww. procesu.

Również wieloletnia praca tych instalacji w Polsce oraz uzyskane doświadczenia nie pozwoliły na wyeliminowanie reakcji ubocznych.

Przedstawione względy stworzyły konieczność podjęcia prób doświadczalnych, których celem byłoby sprawdzenie, czy istnieje możliwość zmniejszenia ilości powstawania tiosiarczanu sodowego w reakcjach ubocznych, poprzez określenie wpływu pH roztworu roboczego.

Badania wpływu pH roztworu roboczego na ilość powstającego tiosiarczanu sodowego, wykonano w skali technicznej wykorzystując do tego celu instalację pracującą w koksowni huty w Częstochowie.

W celu ustalenia wpływu pH roztworu roboczego na ilość powstającego tiosiarczanu sodowego, zmieniono odpowiednio pH roztworu poprzez dodatek do roztworu świeżego węglanu sodowego.

Koncentracja arszeniku w świeżym roztworze była zawsze taka sama i wynosiła 10 g/cm^3 . Temperatura mierzona przed podgrzewaczami wynosiła 39°C , a po podgrzewaczach 43°C . pH roztworu roboczego zmieniano od 7,7–8,2. Okres pracy na roztworze posiadającym to samo pH wynosił 5 dni, ilość odprowadzanego roztworu z obiegu wynosiła $28 \text{ m}^3/\text{dobę}$. pH mierzono z rurociągu po regeneracji. Ilość oczyszczanego gazu od siarkowodoru wynosiła około 100 tys. m^3 na godzinę. Zawartość siarkowodoru w gazie przed odsiarczeniem wynosiła około $0,6 \text{ g/m}^3$.

Wyniki uzyskane przy pracy z roztworami o różnym pH podaje tablica 1.

Jak wynika z tabeli 1 wzrost roztworu roboczego powodował wzrost ilości tiosiarczanu sodowego, w tym roztworze i tak dla odpowiednich pH roztworu roboczego zawartość tiosiarczanu sodowego w tym roztworze była następująca:

przy pH 7,7–7,8	średnia zawartość $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$165,5 \text{ g/dm}^3$
7,8–7,9		172,7
7,9–8,0		176,8
8,0–8,1		179,6
8,1–8,2		192,7

Z danych tych wynika, że korzystne jest pracować z roztworami posiadającymi możliwe niskie pH roztworu roboczego.

Odpowiednich badań przy stosowaniu roztworu o pH mniejszym niż 7,7 nie przeprowadzono, ponieważ ze zmniejszeniem pH roztworu zmniejsza się rozpuszczalność arszeniku i zachodzi obawa wytrącania się soli arsenowych.

W celu orientacyjnego ustalenia ilości powstającego tiosiarczanu sodowego, w zależności od pH roztworu roboczego w przeliczeniu na jeden kg usuniętego z gazu siarkowodoru, wykonano odpowiednie obliczenia, w których wzięto pod uwagę ilość tiosiarczanu usuniętego z instalacji razem z roztworem odprowadzającym z obiegu oraz wzrost stężenia tiosiarczanu w roztworze obiegowym.

Z przeliczeń tych wynika, że usuwając jeden kg siarkowodoru z gazu koksowniczego tworzyły się w zależności od pH roztworu roboczego następujące ilości tiosiarczanu sodowego:

przy pH=7,7–7,8	powstawało	$0,335 \text{ kg Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{S}$
7,8–7,9		0,418
7,9–8,0		0,390
8,0–8,1		0,380
8,1–8,2		0,569

Z przytoczonych danych wynika, że najmniej tiosiarczanu sodowego powstawało przy pH roztworu w granicach 7,7–7,8. Ilość powstającego w tym przypadku tiosiarczanu wynosiła 0,335 kg w przeliczeniu na jeden kg usuniętego siarkowodoru z gazu koksowniczego. We wszystkich stosowa-

Lp.	Ilość gazu. Zawartość w tys. m ³ H ₂ S w gazie na godz. przed. ods.		Zawartość H ₂ S po ods.	pH roztworu	Na ₂ S ₂ O ₃ g/dm ³	% odsiarczania
1	2	3	4	5	6	7
1	98	5,71	0,42	7,7–7,8	158,40	92,60
2	96	5,07	0,35	7,7–7,8	162,80	93,15
3	103	7,75	0,52	7,7–7,8	166,50	93,40
4	101	6,20	0,46	7,7–7,8	170,30	92,60
5	95	6,35	0,57	7,7–7,8	168,50	91,25
6	95	6,80	0,38	7,7–7,8	166,70	94,20
śred.	98	6,31	0,45	7,7–7,8	165,53	92,86
7	97	6,50	0,55	7,8–7,9	173,68	91,50
8	101	6,20	0,40	7,8–7,9	170,25	92,30
9	95	6,32	0,58	7,8–7,9	176,15	90,80
10	97	6,80	0,39	7,8–7,9	169,40	94,21
11	102	5,20	0,34	7,8–7,9	171,80	93,50
12	97	5,60	0,41	7,8–7,9	175,20	92,60
śred.	98,16	6,10	0,46	7,8–7,9	172,74	92,48
13	92	6,70	0,57	7,9–8,0	172,20	91,50
14	95	7,20	0,88	7,9–8,0	178,40	87,80
15	98	6,50	0,29	7,9–8,0	185,00	95,60
16	96	6,50	0,49	7,9–8,0	175,40	92,50
17	100	6,30	0,78	7,9–8,0	173,10	87,60
18	103	5,80	0,68	7,9–8,0	176,50	88,40
śred.	97,33	6,50	0,62	7,9–8,0	176,76	90,56
19	98	7,40	0,77	8,0–8,1	176,50	89,80
20	96	7,80	0,64	8,0–8,1	180,40	91,80
21	95	6,70	0,85	8,0–8,1	174,60	87,40
22	98	6,20	0,70	8,0–8,1	183,10	88,60
23	96	6,30	0,60	8,0–8,1	182,20	90,50
24	98	5,80	0,60	8,0–8,1	178,70	88,80
śred.	96,83	6,70	0,69	8,0–8,1	179,60	89,45
25	96	6,30	0,84	8,1–8,2	204,10	86,66
26	99	5,43	0,86	8,1–8,2	193,75	84,16
27	98	5,70	0,94	8,1–8,2	197,46	83,50
28	100	6,10	0,86	8,1–8,2	206,57	85,90
29	97	5,65	0,82	8,1–8,2	180,65	85,48
30	95	6,15	0,77	8,1–8,2	173,84	87,47
śred.	97,80	5,88	0,85	8,1–8,2	192,72	85,53

Tabela 1. Wpływ pH roztworu roboczego na ilość powstającego tiosiarczanu sodowego w procesie odsiarczania gazu koksowniczego metodą „Thylox”

Table 1. Influence of the pH value of the working solution on the amount of formed sodium thiosulphate, in the desulphurization process of the coke gas by „Thylox” method.

nych przypadkach, gdzie zasadowość roztworu była wyższa stwierdzono większe ilości powstającego tiosiarczanu sodowego, przy czym wzrost $\text{pH}=7,7-7,8$ do $7,8-7,9$ powodował wzrost tworzącego się tiosiarczanu z $0,335$ do $0,418$ kg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{kg}$ usuniętego H_2S . Przy dalszym wzroście pH roztworu z $7,8-7,9$ do $8,0-8,1$ nie obserwowano dalszego wzrostu powstającego tiosiarczanu wręcz odwrotnie, pewne zmniejszenie się ilości do wartości $0,380$ kg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{kg}$ usuniętego H_2S . Obserwowane zmiany ilości tiosiarczanu powstające w zakresie $\text{pH}=7,9-8,0$ i $8,0-8,1$ w porównaniu do ilości tiosiarczanu powstającego przy $\text{pH}=7,8-7,9$ były nieduże i tłumaczymy je raczej wpływami ubocznymi oraz dopuszczalnymi w tym przypadku błędami. Uważa się, że można przyjąć, że wzrost pH roztworu roboczego w granicach $7,8-7,9$ do $8,0-8,1$ nie wpływa w sposób istotny na zmianę ilości tworzącego się tiosiarczanu. Po przekroczeniu tej granicy obserwowano już wyraźny wzrost powstawania tiosiarczanu, bo przy stosowaniu pH roztworu roboczego $8,1-8,2$ powstawało $0,569$ kg tiosiarczanu w przeliczeniu na jeden kg usuniętego siarkowodoru z gazu koksowniczego. Jeżeli przyjmiemy za 100% ilości tiosiarczanu sodowego tworzącego się przy stosowaniu pH roztworu roboczego $7,7-7,8$, to przy pracy z roztworem roboczym o pH wynoszącym $7,8-7,9$ ilość powstającego tiosiarczanu była większa o 20%, a przy pH wynoszącym $8,1-8,2$ wzrost ten wynosił już około 70%.

Wnioski

Wykonane badania wykazały, że zasadowość roztworu roboczego posiada istotny wpływ na ilość powstającego tiosiarczanu sodowego, przy czym biorąc pod uwagę zakres wpływu pH na ilość powstającego tiosiarczanu powinno się dążyć do stopu pH roztworu roboczego w granicach $7,7-7,8$, a szczególnie zwracać uwagę na to, aby zasadowość roztworu nie wzrastała powyżej pH wynoszącego $8,1$. Powyżej tej zasadowości wzrost ilości powstającego tiosiarczanu sodowego był już bardzo duży, co wpłynie ujemnie na proces odsiarczania gazu koksowniczego.

BIBLIOGRAFIA

1. R.E. Lejbowicz i współautorzy: *Technologia Koksochemicznego Proizwodstwa*, Moskwa (1974)
2. N. Jegorow i współautorzy: *Oczistka ot siery koksownalnego i drugih goruczich gazow*, Moskwa (1950)
3. S.M. Goljand: *Soobszczenie Giprokksa*, Metalurgizdat, wyd. XVII, 58, Charkow (1956)
4. J.A. Lewicz: *Soobszczenie Giprokksa*, Metalurgizdat, wyd. XVII, 68, Charkow (1956)
5. Je.Ch. Ziemskaja: *Koks i Chimija* 5, 45 (1967)
6. W.M. Kakabadze i współautorzy: *Koks i Chimija* 5, 39 (1956)

JÓZEF MARKOWSKI
MIECZYŚLAW LIS

**EXAMINATION OF THE INFLUENCE OF pH VALUE OF THE
WORKING SOLUTION ON THE AMOUNT OF FORMED SODIUM
THIOSULPHATE, IN THE DESULPHURIZATION PROCESS
OF THE COKE GAZ BY „THYLOX” METHOD**

SUMMARY

The theme of the present work are attempts to examine the influence of pH of the working solution on the amount of sodium thiosulphate formed in the desulphurization process of the coke gaz by „Thylox” method.

In our preliminary studies there was found that the pH value of the working solution influences in a significant way the amount of formed sodium thiosulphate; the lowest amount of this salt was found at pH value between 7.7 and 7.8, while an especially high increase of its formation was observed at pH above 8.1