

М. И. ЩЕРБАЦЕВИЧ, Ю. И. ХОЛЬКИН, А. В. МУРШАК

## АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ СЕРОУГЛЕРОДНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

На качество вискозного волокна большое влияние оказывает качество исходной целлюлозы, а также состав примесей в сероуглероде, применяемом при синтезе ксантогената целлюлозы.

На различных стадиях получения и очистки сероуглерода образуются парогазовые смеси, состав которых зависит от качества исходных углеродистых материалов и серы, а также от технологических режимов производства. Большое влияние на состав полупродуктов оказывает температурный режим работы реакторов, схема и режим первичной конденсации  $CS_2$ , режим адсорбционного извлечения этого продукта. В качестве основных примесей, содержание которых может меняться в очень широких пределах, в парогазовых смесях сероуглеродного производства присутствуют сернистые соединения: сероводород, сероокись углерода, сернистый газ, а также окись и двуокись углерода и азот.

В условиях производства важно определение в газе сернистых соединений. Химические методы, применяемые для анализа [1] технологических газов, позволяют определять в них сероводород и сумму сероуглерода и сероокиси углерода. По данным работников Могилевского завода искусственного волокна, эти методы не обеспечивают получение надежных результатов анализа и требуют больших затрат времени для выполнения.

Простую методику хроматографического определения  $CS_2$ ,  $H_2S$  и  $COS$  в технологических газах сероуглеродного производства разработали В. С. Беляева и Р. М. Левит [2]. По этой методике частичное разделение компонентов парогазовой смеси производится на установке лабораторного изготовления с колонкой ( $1500 \times 4,5$  мм), заполненной 2—3% вазелинового масла на диатомитовом кирпиче ИНЗ-600 (0,5—1 мм), скорость газа-носителя ( $N_2$ ) 60 мл/мин, температура колонки комнатная. Разделение смеси проводится на 2 фракции, которые пропускаются через специальные поглотители; содержание поглощенных газов определяется иодометрическим методом.

Более точные данные при анализе технологических газов можно получить при применении хроматографов заводского изготовления. Эти приборы имеют высокочувствительные детекторы, что позволяет вести анализ без применения химических методов. Использование эффективных колонок дает возможность проводить полное разделение сложных газовых систем и количественное определение всех компонентов.

В последние годы в различных отраслях производства начал применяться метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) для анализа газов. В литературе описаны хроматографические методы анализа серосодержащих газов, образующихся в ряде металлургических и нефте-

химических процессов [3], крафт-газов сульфатно-целлюлозного производства [4--6] и других смесей [7, 8].

В настоящей работе метод ГЖХ применен для анализа парогазовых технологических смесей сероуглеродного производства.

Разработка методики количественного анализа смесей серосодержащих газов проведена в хроматографической лаборатории Белорусского технологического института им. С. М. Кирова, освоение и внедрение методики осуществлено на Могилевском заводе искусственного волокна.

Работа проводилась на хроматографах марки УХ-1 и ХЛ-4, которые снабжены детекторами по теплопроводности. Хроматограф УХ-1 имеет спиральные колонки из нержавеющей стали  $450 \times 0,6$  см; V-образные колонки в хроматографе ХЛ-4 имеют размеры одной секции  $60,0 \times 0,6$  см. При работе на хроматографе ХЛ-4 использовался набор из 5 секций общей длиной 300,0 см.

Выбор оптимальных условий разделения проводился с использованием модельных смесей  $CS_2$ ,  $H_2S$ ,  $COS$  и воздуха. Некоторые чистые газы ( $COS$ ,  $H_2S$ ) для приготовления модельных смесей синтезировались в лаборатории [9]. Проверка чистоты газов осуществлялась хроматографически. В качестве неподвижных фаз для разделения серосодержащих газов были испытаны трикрезилфосфат, полифенилметилсилоксан (ПФМС-4), полиэтиленгликоль — 1540 и бензилдифенил (табл. 1).

Таблица 1

Условия работы хроматографических колонок

Жидкая неподвижная фаза	Твердый носитель	Количество жидкой фазы, %	Зернение твердого носителя, меш.	Размеры колонки, см	Температура колонки, °С	Газ-носитель	Расход газа-носителя, мл/мин.	Марка хроматографа
Бензилдифенил	целит-545	10	30—60	$450 \times 0,4$	56	$H_2$	89,0	УХ-1
Полифенилметилсилоксан	целит-545	15	30—60	$300 \times 0,6$	20	$N_2$	60,4	ХЛ-4
Трикрезилфосфат	ИНЗ-600	30	30—60	$450 \times 0,4$	20	$H_2$	40,0	УХ-1
Полиэтиленгликоль ПЭГ-1540	целит-545	15	30—60	$450 \times 0,4$	56	$H_2$	46,0	УХ-1
Трикрезилфосфат	ИНЗ-600	30	30—60	$450 \times 0,4$	50	$N_2$	40,0	УХ-1

Хорошее разделение модельных смесей достигнуто на колонке с 15% ПФМС-4 на целите 545 и на колонке с 30% трикрезилфосфата на диатомитовом кирпиче ИНЗ-600. Трикрезилфосфат предварительно разгонялся, использовалась фракция, кипящая при  $230^\circ C$  (3 мм рт. ст.). Диатомитовый кирпич отмучивался дистиллированной водой, обрабатывался в растворе  $HCl$  (1 : 1) в течение часа, отмывался до нейтральной реакции по фенолфталеину и высушивался при температуре  $120^\circ C$  в течение 6 час. Затем носитель прокаливался при температуре  $800^\circ C$  в течение 6 час. и путем просеивания отбиралась фракция 0,25—0,5 мм. Жидкие неподвижные фазы наносились на твердый носитель обычным методом из раствора в хлороформе. Подготовленные колонки перед работой продувались газом-носителем при  $100^\circ C$  в течение 4 час.

Разделение модельной смеси проводилось на хроматографе УХ-1 при различной температуре с целью выбора оптимальной. В табл. 2

приведено время удерживания компонентов в зависимости от условий проведения анализа на колонке ( $450 \times 0,6$  см) с 30% трикрезилфосфата на диатомитовом кирпиче ИНЗ-600 (0,25—0,5 мм). В качестве оптимальных условий для работы на хроматографе УХ-1 приняты расход газа-носителя  $N_2$  — 40 мл/мин и температура —  $50^\circ C$ , при которой происходит разделение смеси за достаточно короткий срок.

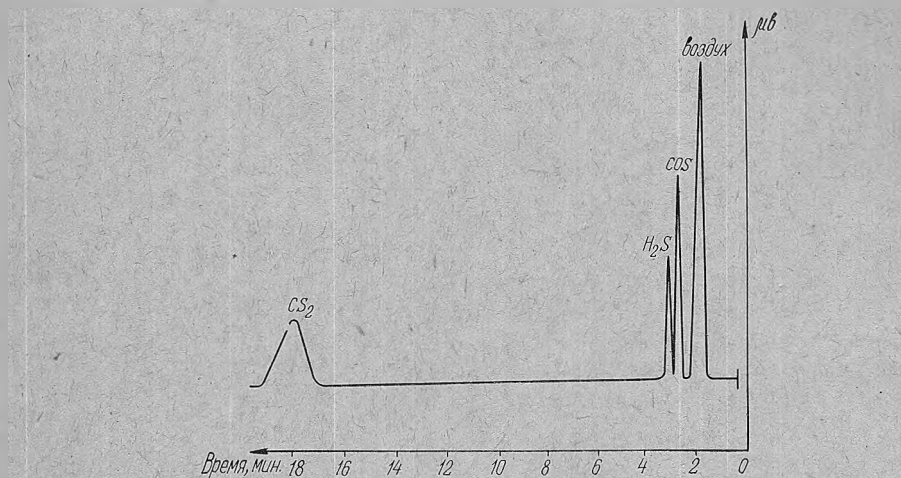


Рис. 1. Хроматографическое разделение модельной смеси.

Таблица 2

Влияние параметров хроматографического анализа на разделение модельных смесей

Температура колонки, $^\circ C$	Расход $N_2$ , мл/мин.	Время удерживания компонентов, мин.		
		COS	$H_2S$	$CS_2$
20	30,5	6,2	8,5	45
20	115,0	2,4	3,3	—
20	150,0	нет разделения		4,1
50	40,5	3,9	4,5	20,6
50	100,0	2,1	2,1	11,4
53	42,2	3,7	4,6	20,0

Модельные смеси разделяются лучше при использовании в качестве газа-носителя водорода. На рис. 1 приведена хроматограмма успешного разделения искусственной смеси. Для анализа использовалась колонка ( $450 \times 0,6$  см), заполненная диатомитовым кирпичом ИНЗ-600 (0,25—0,5 мм) с 30% трикрезилфосфата, скорость газа-носителя ( $H_2$  — 40,5 мл/мин, температура колонки —  $20^\circ C$ , объем проб — 0,6 мл, ток детектора — 200 МА, время анализа — 18 мин. При этом наблюдалось отчетливое разделение всех компонентов смеси. Но так как применение водорода в качестве газа-носителя в производственных условиях нежелательно, то для практических целей следует рекомендовать азот.

Успешное разделение модельных смесей достигнуто также на хроматографе ХЛ-4 (рис. 2). В качестве неподвижной фазы в этом случае был выбран полифенилметилсилоксан, который наносился на целит-545 (30—60 меш.) в количестве 15%. Скорость газа-носителя  $N_2$  — 55,5 мл/мин, объем пробы — 0,6 мл, ток детектора — 82 МА, температура колонки — 20°C.

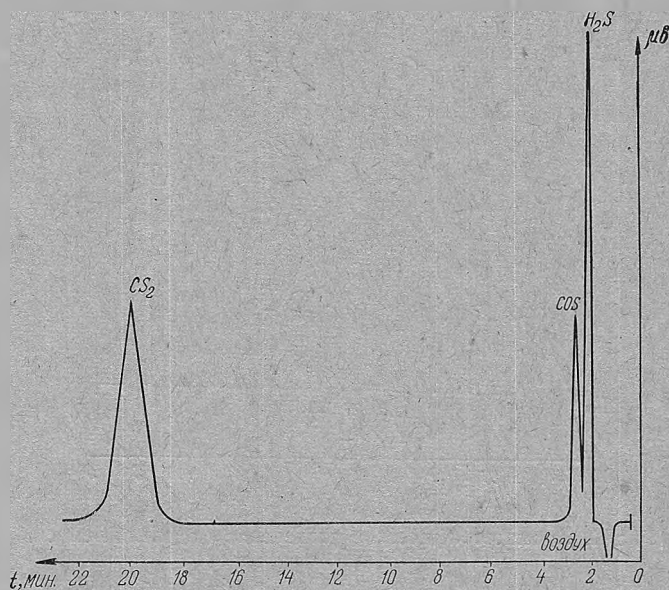


Рис. 2. Разделение на хроматографе ХЛ-4 модельной смеси  $CS_2$ ,  $H_2S$ ,  $COS$  и воздуха.

Разработанная методика была применена для анализа технологических газов сероуглеродного производства на Могилевском заводе искусственного волокна.

На рис. 3 приведены результаты хроматографического разделения производственной смеси, отобранной на газовой линии до адсорбционной установки. Для анализа была использована колонка ( $450 \times 0,6$  см), заполненная диатомитовым кирпичом марки ИНЗ-600 (0,25—0,5 мм) с 30% трикрезилфосфата, температура колонки — 50°C, скорость газа-носителя ( $N_2$ ) — 40 мл/мин, ток детектора — 140 МА. На рис. 4 приведена хроматограмма разделения той же производственной смеси на колонке ( $300 \times 0,6$  см), заполненной целитом-545 (30—60 меш.) с 15% ПФМС-4.

Идентификация разделенных веществ проводилась путем сравнения их времен удерживания с аналогичными показателями модельных веществ и методом добавок определенных соединений в исследуемый продукт.

Для количественного определения каждого компонента, присутствующего в исследуемой смеси, были построены калибровочные графики (рис. 5), устанавливающие зависимость между площадью пиков на выходных кривых хроматографического анализа и количеством ве-

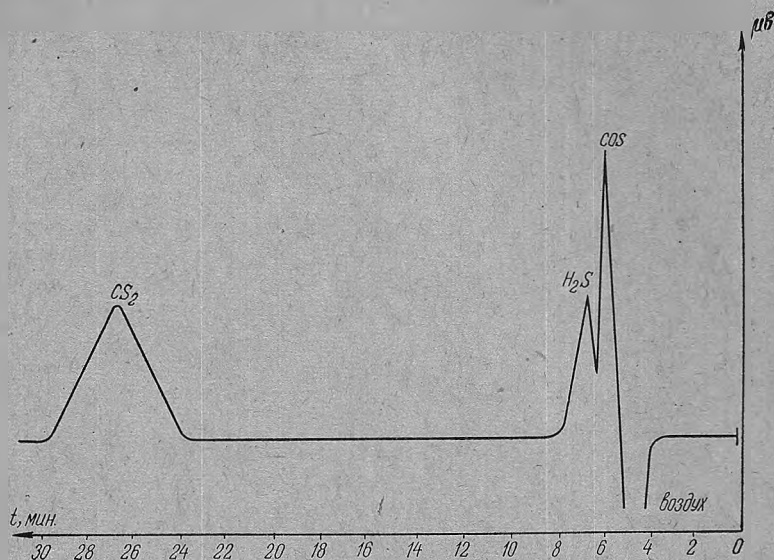


Рис. 3. Хроматографический анализ технологического газа сероуглеродного производства.

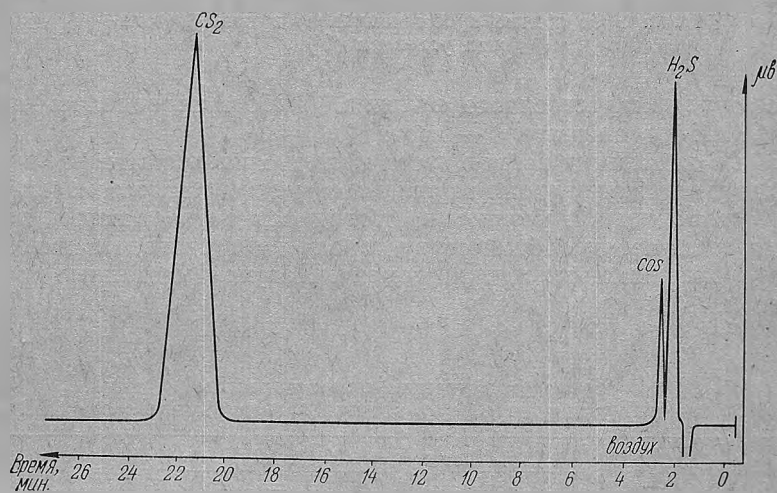


Рис. 4. Хроматографический анализ технологического газа сероуглеродного производства.

щества, введенного в хроматограф. Площадь пиков определялась по формуле

$$S = h \cdot d_{1/2},$$

где  $S$  — площадь пика, мм<sup>2</sup>;

$h$  — высота пика, мм;

$d_{1/2}$  — ширина пика на половине его высоты, мм.

Описанная методика освоена в опытно-промышленном цехе Моги-

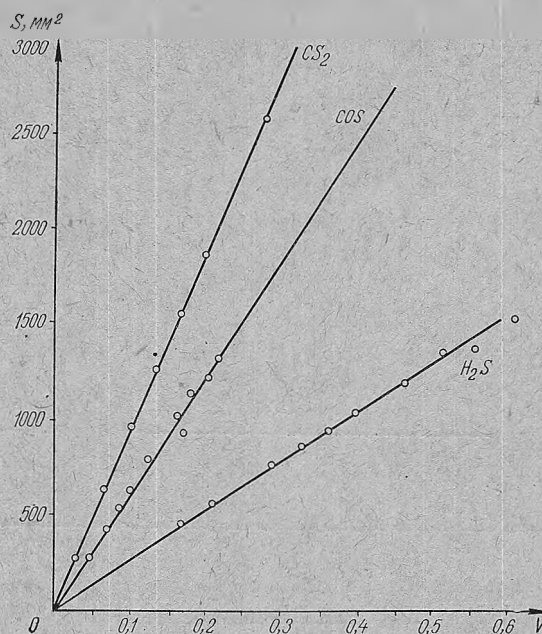


Рис. 5. Зависимость площади хроматографического пика  $S$  от объема пробы компонентов при нормальных условиях ( $V$ ).

левского завода искусственного волокна.\* Работа проводилась на хроматографе УХ-1, газ-носитель — азот.

С целью выяснения возможности применения хроматографического метода анализа для контроля за технологическим процессом, протекающим на адсорбционной установке, проводился отбор газовых проб до адсорбции и после адсорбции сероуглерода из производственных газов через определенные промежутки времени. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Хроматографический контроль работы  
адсорбционной установки сероуглеродного завода Могилевского ЗИВ

Время от начала адсорбционного цикла, час	Содержание $CS_2$ , об.		$CS_2$ неадсорбированный, %
	до адсорбции	после адсорбции	
3	17,2	3,15	18,2
6	14,5	6,15	42,0
9	18,4	10,50	57,2
12	15,9	9,70	61,0

Отбор проб и анализ газов проводился в течение всего адсорбционного цикла через каждые 3 час. По результатам анализов были построены графики зависимости количества адсорбированного и неадсор-

\* Работы по внедрению методики на Могилевском ЗИВ проводились под руководством начальника ОПЦ И. М. Долговой при участии инженера Л. П. Кладницкой.

бированного сероуглерода от времени проведения адсорбционного цикла (рис. 6). Продолжительность адсорбционного цикла извлечения сероуглерода из производственных газов, принятая в настоящее время на Могилевском заводе искусственного волокна, не обеспечивает достаточно полного адсорбционного извлечения сероуглерода из газовой фазы. Проскок неадсорбированного  $CS_2$  составляет 50% при продолжительности адсорбционной стадии 7 час., при дальнейшем увеличении адсорбционного цикла количество неадсорбированного  $CS_2$  возрастает до 70%.

Для снижения потерь основного технического продукта сероуглеродного производства рекомендуется сократить продолжительность адсорбционного цикла до 5—6 час. В связи с изменением адсорбционной способности активного угля необходимо организовать систематический контроль за работой адсорбционной установки, используя описанный метод хроматографического анализа.

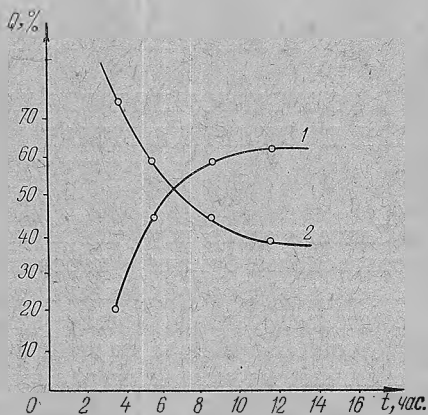


Рис. 6. Влияние продолжительности адсорбционного цикла ( $t$ ) на эффективность адсорбционного извлечения  $CS_2$  из технологических газов ( $Q$ ):  
 1 — количество неадсорбированного  $CS_2$ ;  
 2 — количество адсорбированного  $CS_2$ .

### Выводы

1. Исследовано влияние различных факторов на хроматографическое разделение многокомпонентных модельных систем, содержащих сероуглерод и другие сернистые соединения.
2. Выбраны оптимальные условия хроматографического разделения модельных систем при использовании в качестве неподвижных фаз трикрезилфосфата и полифенилметилсилоксана.
3. Разработаны условия и построены калибровочные кривые для количественного определения индивидуального состава систем  $CS_2$ — $H_2S$ — $COS$ —воздух.
4. Путем анализа проб технологических газов сероуглеродного производства показана возможность применения разработанной методики для количественного анализа производственных продуктов.
5. Разработанная методика освоена в опытно-промышленном цехе Могилевского завода искусственного волокна и применена для контроля работы адсорбционной установки сероуглеродного производства.

### Литература

[1] В. С. Смуrow, Б. С. Аранович. Производство сероуглерода. М., 1966. [2] В. С. Беляева, Р. М. Левит. Сб.: Охрана труда и техника безопасности на химических предприятиях. Вып. 7. М., 1965. [3] Л. Г. Березкина, С. В. Мельникова, Н. А. Элефтерова. Хим. пром., 8, 619—621 (1966). [4] E. W. Thomas. Tappi, 47, 9, 587—588 (1964). [5] F. N. Roard. South. Pulp. and Paper Manuf., 28, 3, 60—64 (1965). [6] H. B. Rayner, F. E. Murray, O. H. Williams. Pulp. and Paper Mag. Canada., 68, 6, 301—304 (1967). [7] K. F. Sporek, M. D. Danuji. Analyt. Chem., 35, 8, 956—958 (1963). [8] D. M. Oaks, H. Hartmann, P. Dimick. Analyt. Chem., 36, 8, 1560—1565 (1964). [9] Г. Брауэр. Руководство по препаративной неорганической химии. М., 1965.