

提高学生资源循环利用意识的微项目教学实践

——以“天然气中硫化氢脱除”为例

尹 猛¹ 杨砚宁²

1. 江苏省苏州实验中学 江苏苏州 215163 2. 苏州高新区教学研究室 江苏苏州 215163

摘要:本文在资源循环利用理念指导下,通过微项目的形式,从五个核心问题入手,研究湿法循环、干法循环脱除天然气中不同含量的硫化氢气体,最终通过“氧化吸收—电解”多循环反应脱除 H_2S 的成果展示,提高学生资源循环利用意识。

关键词:资源循环;微项目;天然气;硫化氢

文章编号:1008-0546(2024)10-0008-04

中图分类号:G632.41

文献标识码:B

一、项目主题确定

1. 关注工业上天然气脱硫的需要

在全球范围内约有40%的天然气含有 H_2S ,我国含硫天然气比例更高,占天然气总开采量的70%左右,其中大多为硫体积分数超过5%的高含硫天然气。^[1] H_2S 气体属于强腐蚀性的酸性气体,对天然气的开采、运输、存储和使用等环节造成严重影响。^[2]

2. 响应国家“十四五”规划发展纲要

《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》中提到,全面推行循环经济理念,构建多层次资源高效循环利用体系。国家发展和改革委员会官方发布的数据显示,我国2023年上半年,天然气进口量为5663万吨,同比增长5.8%;产量为1155亿立方米,同比增长5.4%。为降低生产成本,工厂常采用循环工艺脱除天然气中的硫化氢。

3. 落实课程标准内容要求与建议

为了落实《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》(以下简称《新课标》)中的内容要求,结合真实情境中的应用实例,了解硫及其化合物的主要性质^[3],形成资源全面节约、物能循环利用的意识,笔者遵照《新课标》的建议选择了“循环经济”与“工业生态”的实施案例作为情境素材,运用资源循环利用的理念,以微项目的方式,在真实情境中通过

环环相扣的驱动性问题,使学生能够有针对性地研究天然气中硫化氢脱除的实际问题,对提高学生资源循环利用意识,提升学生关键能力,发展学生学科素养,具有重大意义。

二、项目目标设定

本项目目标具体如下。

(1)基于工业上硫化氢脱除与转化的真实情境,从物质循环与资源利用的视角,运用元素化合物及化学反应原理知识,初步解释客观事实并尝试优化生产工艺。

(2)基于证据推理建立认知模型,认识变化与平衡之间的辩证关系,建立现象结论和证据之间的逻辑关系,进而深入探究化学现象,灵活调控化学反应。

(3)基于已有经验和社会实践,关注与化学有关的社会热点问题,在积极参与实践的过程中,形成科学态度,担当社会责任。

三、项目设计思路

本项目围绕高硫天然气(即 H_2S 含量相对较高的天然气)和低硫天然气(即 H_2S 含量相对较低的天然气)中 H_2S 的脱除两个项目任务进行展开,具体设计思路如图1所示。

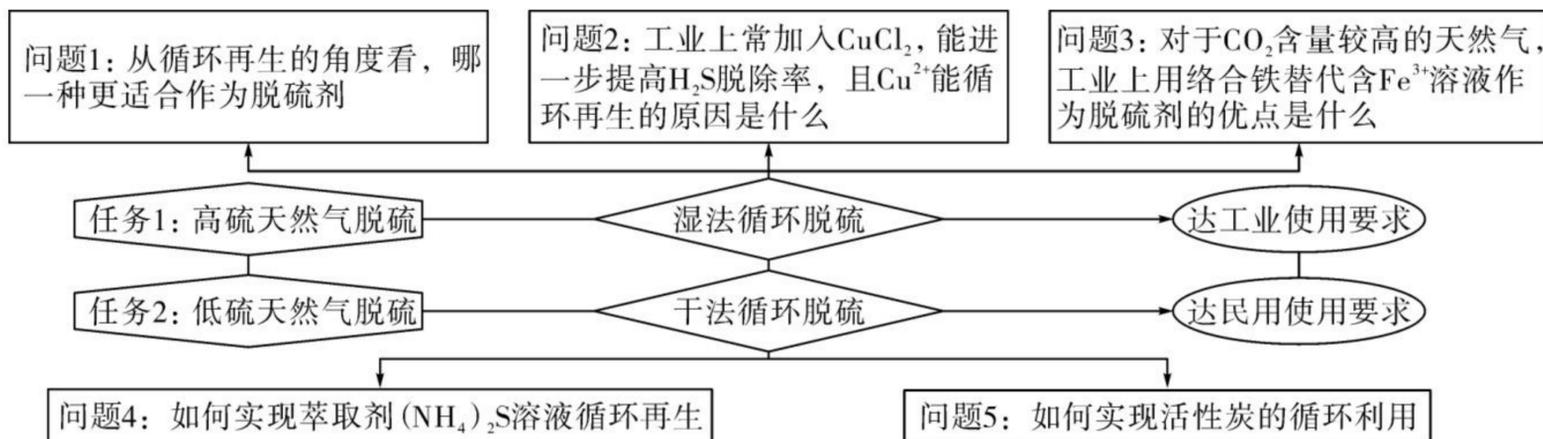


图1 “天然气中硫化氢脱除”项目设计思路

四、项目实施过程

1. 创设情境,引入项目主题

[教师]通过观看视频“天然气的旅程”,天然气从开采到入户,运输前经历了哪些净化过程?

[学生]依次经历了脱硫、脱碳、脱水过程。

[教师]“脱硫”指的是脱除哪一种硫化物?

[学生1] SO_2 。

[学生2] H_2S 。

[资料卡片] H_2S 常伴生于石油气和天然气,能腐蚀管道设备,有剧毒。

[教师] H_2S 的含量对天然气的使用有重要影响,研究它的脱除问题很有意义。请从价类二维角度思考,脱除天然气中 H_2S 的方法有哪些?

[学生1]从化合价来看, H_2S 具有还原性;从物质类别来看, H_2S 属于酸。

[学生2] H_2S 可以利用 NaOH 溶液、 FeCl_3 溶液、 KMnO_4 溶液、氧气、碱石灰、石灰乳等脱除。

[教师]上述方法概括起来主要是氧化法和酸碱法。工业上选择脱硫剂时,还需要考虑哪些因素?

[学生]成本、安全、方便、绿色、效率、来源等。

2. 围绕主题,实施项目过程

[教师]高硫天然气和低硫天然气通常分别采用湿法循环脱硫和干法循环脱硫,以分别达到工业使用要求和民用使用要求。从循环再生的角度分析, FeCl_3 溶液和 NaOH 溶液哪一种试剂更适合作为工业脱硫剂?

[学生] FeCl_3 溶液。因为如果选择 NaOH 溶液,产物 Na_2S 难以循环再生为 NaOH 溶液,且再生的生产成本过大。

[教师]请写出 FeCl_3 溶液脱除 H_2S 及其循环再生的离子方程式。

[学生]脱除: $2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} \downarrow + 2\text{H}^+$;再生: $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[教师]方程式叠加得出,脱除过程产生的 H^+ ,正好在再生环节消耗掉了。因此, FeCl_3 溶液用作脱硫剂可以实现再生利用,如图2所示。

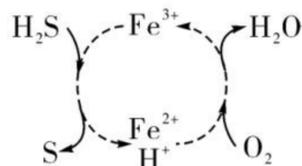


图2 FeCl_3 溶液循环脱硫过程示意图

[教师]由此可见,总反应的化学方程式为 $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[设计意图]在前阶段的学习中,学生对 Fe^{2+} 与 O_2 的反应以及 Fe^{3+} 与 H_2S 的反应都比较熟悉,但上升到循环再生的运用层面需要学生深入思考。设置此问题旨在从学生熟悉的素材入手,顺带考查学生对书写氧化还原反应方程式基本方法的掌握情况,更主要的是带领学生初步感受再生循环设计的魅力。

[教师]工业上通常需要再加入 CuCl_2 。此措施不仅能进一步提高 H_2S 脱除率,且 Cu^{2+} 在体系中能循环再生。^[4]为什么?提示: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$, $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$, $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$ 。

[学生] $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$,由于 CuS 为难溶性沉淀,可进一步减小 H_2S 的浓度。

[教师] Cu^{2+} 在体系中能循环再生,为什么?

[学生] $\text{CuS} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + \text{S} \downarrow + 2\text{Fe}^{2+}$ 。

[教师]加入 CuCl_2 的 FeCl_3 溶液循环脱硫过程如图3所示。

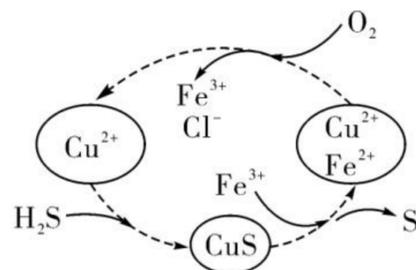


图3 循环脱硫过程示意图

[设计意图]要在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 溶液循环体系中加入

Cu^{2+} , 学生首先需要考虑 Cu^{2+} 在循环图中的位置; 其次需要根据 $K_{\text{sp}}(\text{CuS})$, 结合沉淀溶解平衡和 H_2S 弱电解质电离平衡等反应原理, 共同考虑能提高 H_2S 脱除率的原因; 最后需要具备从 H_2S 与 Fe^{3+} 反应到 CuS 与 Fe^{3+} 反应的迁移能力。设置此问题旨在培养学生氧化还原反应迁移应用的能力和模块融合下解决实际问题的能力, 进一步提高学生循环再生的设计能力。

[教师]已知 H_2S 脱除率随 Fe^{3+} 浓度变化的情况如图 4 所示, 含络合铁混合溶液循环脱硫的过程如图 5 所示。对于 H_2S 含量较高的天然气, 近年来工业上采用络合铁 [$\text{Fe}^{3+}(\text{EDTA})$] 替代含 Fe^{3+} 的溶液作为脱硫剂。^[5] 该方法有何优点? 提示: $\text{Fe}^{3+} + \text{EDTA} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{EDTA})$, $K[\text{Fe}^{3+}(\text{EDTA})] = 1.0 \times 10^{25.2}$ 。

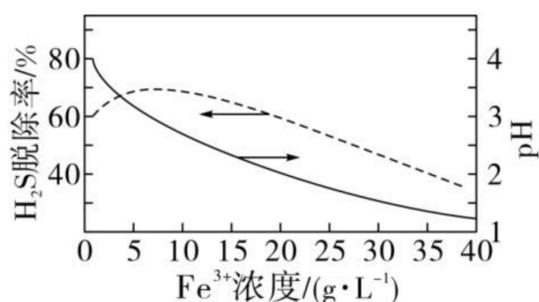


图 4 H_2S 脱除率随 Fe^{3+} 浓度变化的情况

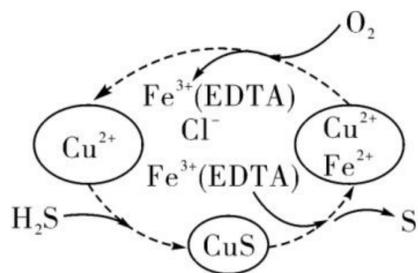


图 5 含络合铁混合溶液循环脱硫过程示意图

[学生]从图 4 可以看出, $\text{pH} = 3.5$ 左右时, H_2S 脱除率最大。由于 CO_2 随天然气不断通入, 会导致 FeCl_3 初始吸收液 pH 不断减小, 若酸性过大, H_2S 脱除率就会下降。因此, 该方法的优点是适当减小 Fe^{3+} 浓度来降低酸性, 以弥补随 CO_2 通入量增加、酸性增强带来 H_2S 脱除率的下降。

[设计意图]让学生能自觉结合图 4 和络合铁的络合常数, 综合分析出络合铁的作用。设置此问题旨在引导学生学会提取图像中的信息并结合平衡原理, 让学生感受到化学学科在循环再生脱硫过程中对于脱硫剂不断改进的贡献。

[教师]上述是湿法循环脱硫。只能达到工业使用要求, 要进一步减小 H_2S 的含量, 需要进一步改进工艺, 提升脱硫精度, 工业上常采用活性炭干法循环脱硫。

[资料卡片]干法循环脱硫工艺对 H_2S 的脱除率

可达 99%, 可使 H_2S 含量 $< 15 \text{ mg/cm}^3$, 达国家二类天然气标准, 符合民用使用要求。

[教师]表面喷淋水的活性炭可以去除 H_2S 。^[6] 工业上常用 12%~14% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液萃取活性炭上的游离硫(S), 得到 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液, 经过特殊处理后, 可以使得萃取剂再生。^[7] 如何实现萃取剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液的循环再生? 请设计循环利用转化图。提示: ① $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液受热分解可生成 S。② $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液通过稀酸酸化后可生成 S。

[学生活动]学生设计并绘制 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液循环利用转化图(见图 6)。

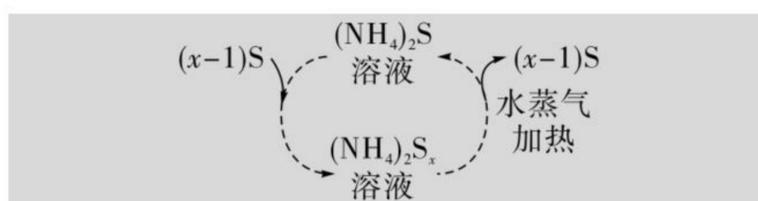


图 6 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液循环利用转化图

[设计意图]很多学生会误认为铵盐受热分解会产生 NH_3 , 在此处通过逆向提示信息, 学生可以写出反应过程 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_x \rightarrow (x-1)\text{S} \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{S}]$, 而经过稀酸酸化, 反应物有 S^{2-} , 容易生成 H_2S 有毒气体。设置此问题旨在培养学生阅读、提取文字信息的能力, 以及主动用化学用语或简单图示表达想法的意识, 进而提升学生针对此类题目作出决策的能力。

[教师]“表面喷淋水的活性炭去除 H_2S ”工艺中, 如何实现活性炭的循环利用? 请设计循环利用转化图。

[学生活动]学生设计并绘制能实现活性炭循环利用的转化图(见图 7)。

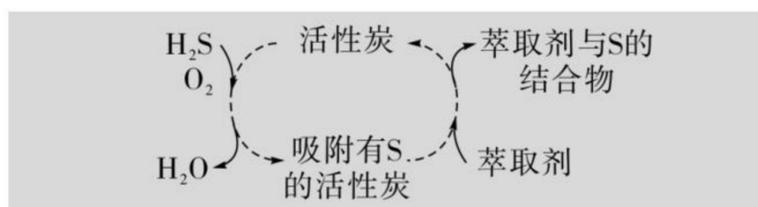


图 7 活性炭循环利用转化图

[设计意图]通过前面问题的解决, 学生的注意力主要集中在思考 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液循环过程上, 因为两者的循环正好是互补的, 思考方向是相反的, 学生很难从信息中提取并切换到活性炭的循环过程上来。设置此问题旨在考查学生思维的灵活度、思维的发散性以及物尽循环、越循环越经济的思想认识情况。

3. 评价交流, 展示项目成果

[教师]工业生产过程的设计常会考虑资源循环再生, 包括生产原料、外加试剂、过程能量等方面的

循环。成本合理的话,工业上也会采用电解法脱除 H_2S 回收 S ,同时制 H_2 。^[8]如图8所示的“氧化吸收—电解”双循环反应过程中有哪些步骤可设计成循环再生过程?

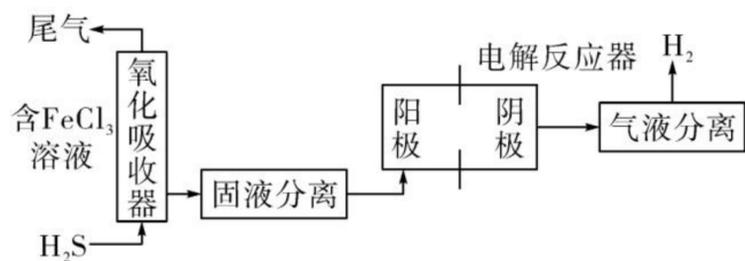


图8 “氧化吸收—电解”双循环反应过程示意图

[学生活动]在资源循环利用理念的指引下,学生结合元素化合物知识与电化学原理,各小组展示成果,互相交流评价,经讨论最终设计完善“氧化吸收—电解”多循环反应过程示意图(见图9)。

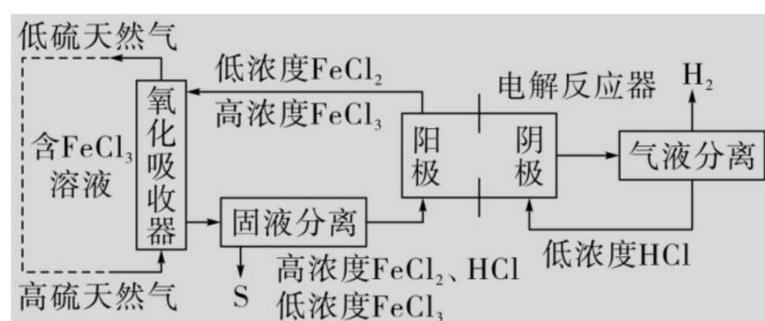


图9 学生完善的“氧化吸收—电解”多循环反应过程示意图

五、教学反思

在循环经济学中,将资源循环利用视为核心,且有越循环越经济的说法。^[9]此微项目研究通过五个任务型问题的驱动,将“循环利用”意识贯穿于天然气脱硫的每个工艺优化过程中,培养学生在资源循

(上接第28页)

2. 层次化实验探究引领学生科学思维

项目式教学中,教师不但需要帮助学生构建系统化的知识,还要引导学生通过实验探究、问题解决,体验证据推理,形成科学思维。以“定量测定钙片中碳酸钙的含量”为例,在实验探究过程中,学生通过设计实验、交流讨论、评价方案、修正方案等流程,体验团结协作的重要作用和科学家们日常实验中严谨的科学态度;通过数据计算、误差分析、方法精度对比,体验科学技术的进步对学科进步、社会发展的巨大作用。

3. 生活化社会议题增强学生社会责任

“科学补钙”是学生熟知的、涉及人体健康的社会性议题,在此情境下开展微项目教学,学生能更好地认识化学对健康生活的指导性作用,明确化学学习是为实现更美好的生活服务的。同时,通过对补

循环利用理念指导下,自觉关注化学工艺中循环利用的问题,并能提出解决问题的具体方案;通过设计工艺方案的方式,培养学生科学态度与社会责任核心素养。本次教学的最后环节,对“氧化吸收—电解”双循环反应脱除天然气中 H_2S 的工艺方案设计进行了项目学习成果测评,从小组交流讨论展示的结果来看,学生通过该微项目的学习研究,进一步提高了资源循环利用的意识。

参考文献

- [1]吴静贤,冯昊,王昊,等. H_2S 与 CH_4 重整制氢 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的稳定性研究[J]. 石油与天然气化工,2022(1):38-45,52.
- [2]李耀辉,徐超,张俊旭,等. 含硫天然气开发安全防控技术与管理措施[J]. 科技创新导报,2020(18):136-138.
- [3]中华人民共和国教育部. 普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)[M]. 北京:人民教育出版社,2020.
- [4]张俊丰,童志权. Fe/Cu 体系湿式催化氧化一步高效脱除 H_2S 新方法研究[J]. 环境科学学报,2005(4):497-501.
- [5]陈永安. 基于模型建构的高中化学项目式教学实践——以“天然气中 CO_2 和 H_2S 的协同去除”为例[J]. 福建基础教育研究,2020(8):116-118.
- [6]常化振. 活性炭吸附催化氧化法处理低浓度 H_2S 研究[D]. 青岛:中国石油大学,2008.
- [7]姜雪. 天然气脱 H_2S 胺液吸收与解吸性能研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2015.
- [8]刘欣欣,占小红. 高中化学微项目教学设计模式研究[J]. 化学教学,2023(5):30-34.
- [9]罗璇,赵旭. 化工行业循环经济发展模式初探[J]. 科学技术与工程,2006(10):1393-1397.

钙剂发展中相关化学史的了解,让学生认识到科技发展给生活带来的巨大影响,增强了学生的社会责任感。

参考文献

- [1]中华人民共和国教育部. 义务教育化学课程标准(2022年版)[M]. 北京:北京师范大学出版社,2022.
- [2]阮邦瑜. 新课标背景下初中化学项目式学习教学探析[J]. 新课程导学,2023(19):45-47.
- [3]程元元. 补钙对人体健康的重要性及临床常用制剂[J]. 海峡药学,2007(8):120-123.
- [4]王晶,毕华林. 普通高中教科书 化学 必修 第一册[M]. 北京:人民教育出版社,2023.
- [5]王学生,王阶标,徐国卉,等. 市售补钙剂含钙量测定及其它成分分析[J]. 微量元素与健康研究,1999(4):53-55.
- [6]侯安存. 关于补钙的研究进展[J]. 临床和实验医学杂志,2016(18):1862-1865.