

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

СЛЮЗАР АНДРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

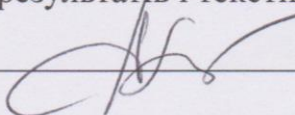
УДК 66.074.5: 661.214

ДИСЕРТАЦІЯ
ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ БЕЗКИСНЕВИХ
ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ ХІНГІДРОНИМ МЕТОДОМ

Спеціальність 05.17.01 - технологія неорганічних речовин

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

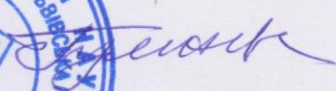
 А.В. Слюзар

Науковий консультант - Знак Зеновій Орестович, доктор технічних наук, професор

Ідентичність усіх примірників дисертації засвідчую

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.09, д.т.н., проф.



 Гумницький Я. М.

Львів 2021

АНОТАЦІЯ

Слюзар А.В. Теоретичні основи і технології очищення безкисневих газів від сірководню хінгдронним методом. - На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин» (161 – Хімічні технології та інженерія). – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2021.

У дисертації наведено результати досліджень, спрямованих на розвиток теоретичних основ і технологій очищення безкисневих (природних і технологічних) газів від H_2S хінгдронним методом з одержанням сірки.

Очищення безкисневих газів від сірководню є важливим і актуальним завданням для підприємств газо- і нафтопереробної, нафто- і коксохімічної та інших галузей промисловості. У результаті сіркоочищення газів отримують якісну газову сировину або паливо, уникають отруєння каталізаторів, досягають зменшення корозійної дії середовищ та шкідливих викидів в атмосферу.

Здійснено моніторинг ресурсів і складу сірководневмісних газів, які потребують очищення та можуть бути сировиною для одержання сірки чи її сполук. Показано, що в Україні основне навантаження з очищення газів від сірководню припадає на нафтопереробні та коксохімічні заводи. Найпоширенішим способом очищення вуглеводневих (безкисневих) газів від сірководню у газо- і нафтопереробній галузях промисловості є комбінація етаноламінових методів очищення з одержанням концентрованого сірководневого газу та методу Клауса для переробки його в сірку. Основними недоліками цієї комбінації є багатостадійність та екологічна недосконалість. Крім того, методом Клауса одержують, переважно, грудкову сірку, яка має невисокі якість і споживчу цінність. Інші технології сіркоочищення газів часто не забезпечують повного очищення газів від H_2S , його утилізації, є складними, енергоємними, застарілими й потребують удосконалень.

Проаналізовано стадії хінгдронного методу очищення газів від H_2S . Показано, що хінгдронний метод є простим і високоефективним та дає змогу

одержувати цінну дрібнодисперсну сірку (3...5 мкм). Метод має досвід промислового застосування, однак тільки для очищення вентиляційних (кисневмісних) газів. Розроблено основні напрямки адаптації хінгідронного методу для очищення природних і технологічних (безкисневих) газів. Першочерговим напрямком адаптації є здійснення заходів із зменшення негативного впливу побічної реакції окиснення хемосорбованого H_2S киснем повітря, що супроводжується утворенням $Na_2S_2O_3$, його накопиченням і наступними процесами переробки відхідних тіосульфатовмісних розчинів. Крім того, важливим є правильний підбір масообмінної апаратури для процесів хемосорбції сірководню з газів на стадії очищення газу і кисню з повітря на стадії регенерації хінгідронного поглинального розчину (ХПР).

Здійснено оцінку взаємної розчинності інгредієнтів (хінгідрону, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ і $Na_2S_2O_3$) у хінгідронному поглинальному розчині. Досліджено фізико-хімічні властивості хінгідронного розчину за підвищених концентрацій інгредієнтів (до 350 кг/м^3 $Na_2S_2O_3$ і 40 кг/м^3 Na_2CO_3) та рекомендовано межі їх ефективних концентрацій. На цій основі здійснено розрахунки і порівняння трьох типів масообмінних апаратів (насадкового, диспергуючого і барботажного) з точки зору відповідності фізико-хімічним основам очищення безкисневих газів від сірководню. Обґрунтовано вибір диспергуючого апарату і рекомендовано горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД) для процесів хемосорбції H_2S на стадії очищення газів під атмосферним тиском і O_2 на стадії регенерації розчину. У випадку очищення газів під тиском для хемосорбції H_2S рекомендовано використовувати барботажний абсорбер.

Досліджено вплив умов формування хінгідронної окисної системи (ХОС) на її окисно-відновні та фізико-хімічні властивості. Для досліджень застосовували спектрофотометричні та електрохімічні методи. Встановлено, що окисно-відновні властивості хінгідронних поглинальних розчинів залежать від форми хінгідрону - вихідний чи олігомеризований та послідовності добавляння інгредієнтів і експозиції. За допомогою методу циклічної вольтамперометрії (ЦВА) було встановлено час експозиції розчину за доступу повітря

(олігомеризації) та співвідношення концентрацій Na_2CO_3 : хінгідрон, за яких ХОС набуває максимальних окисних і відновних властивостей. Показано, що зі збільшенням концентрації хінгідрону, за мольного співвідношення Na_2CO_3 : хінгідрон як 1...2:1, потрібно збільшувати час експозиції розчину до 5...10 діб для повного зникнення відновних форм ХОС. Присутність $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у карбонатних розчинах хінгідрону під час їх експозиції спричинює утворення сульфозаміщених гідрокінонних фрагментів олігомера, що зменшує ОВП хінгідронної окисної системи і негативно впливає на селективність окиснення H_2S до S . На основі проведених досліджень було розроблено рекомендації для вдосконалення методики одержання ХОС. Показано, що приготування ХПР на основі попередньо одержаної ХОС дає змогу вдосконалити технології очищення безкисневих газів від H_2S з одержанням заданого додаткового продукту.

Вивчено фазову рівновагу в системі H_2S - ХПР за різної концентрації Na_2CO_3 . Встановлено, що коефіцієнт фазового розподілу $m_{\text{рх}}$ різко зростає із збільшенням ступеня насичення розчину сірководнем й зменшується із зростанням концентрації Na_2CO_3 . Константа рівноваги реакції хемосорбції H_2S залежить від початкової концентрації Na_2CO_3 в розчині і дорівнює 0,1...0,35 моль/(м³·Па). Ці дані використано для розроблення схеми двостадійного очищення газів.

З використанням результатів досліджень фазової рівноваги і критеріальних рівнянь розроблено математичну модель хемосорбції H_2S з газів хінгідронним поглинальним розчином у барботажному режимі, яка враховує вплив тиску газу і насичення розчину H_2S за різних концентрацій Na_2CO_3 . Експериментально перевірено вплив цих різних чинників на хемосорбцію H_2S з безкисневих газів ХПР у барботажних абсорберах. Встановлено, що за низьких ступенів насичення розчину H_2S у барботажних абсорберах опір системи визначається опором з боку газової фази. Показано, що збільшення тиску приводить до зменшення коефіцієнта масопередачі, однак за рахунок зростання рушійної сили процесу збільшується швидкість хемосорбції пропорційно $P^{0,82...0,83}$. Таке збільшення характерне для систем з «помірно розчинним» газом, тобто тих, які лімітуються

опором з боку як газової, так і рідинної фаз.

Встановлено значення лінійної швидкості кінців ковша диспергатора (>12 м/с) у абсорбері ГАКД, за якого вирішальний вплив на кінетику хемосорбції H_2S з безкисневих газів має опір з боку газової фази. Водночас показано, що найменший опір з боку газової фази досягається за максимальних швидкостей газу в абсорбері $1,8...2,0$ м/с.

З використанням критеріальних рівнянь розраховано процес хемосорбції O_2 з повітря хінгидронним поглинальним розчином на стадії його регенерації у вертикальному апараті з суцільним барботажем шаром (ВАБШ). Експериментально досліджено вплив різних факторів на цей процес у абсорберах ВАБШ і ГАКД. У результаті порівняння процесів хемосорбції кисню карбонатним і карбонатно-хінгидронним розчинами у ВАБШ розраховано значення коефіцієнта прискорення абсорбції кисню ($\chi = 5,14$). Встановлено, що швидкість хемосорбції O_2 ХПР в апаратах ВАБШ зростає із збільшенням витрати повітря. Однак швидкість хімічної реакції між хемосорбованим O_2 і відновною формою ХОС є набагато більшою (в $310...430$ разів) від швидкості хемосорбції O_2 . Тому абсорбери ВАБШ не рекомендовано для процесу хемосорбції кисню повітря під час регенерації хінгидронного поглинального розчину.

Встановлено, що швидкість окиснення сірководню у абсорбері ГАКД у декілька разів більша, ніж у ВАБШ. На основі порівняння енерговитрат на диспергування рекомендовано раціональні значення інтенсивності диспергування рідини для апаратів ГАКД великого діаметру (3 м і більше), а саме лінійна швидкість кінців диспергатора $V_{\text{лін}} = 10...12$ м/с і кількість диспергаторів $S = 3...4$ шт/м. Показано, що витрата повітря на регенерацію у абсорбері ГАКД, за якого досягається максимальна швидкість окиснення хемосорбованого H_2S і мінімальний ступінь його десорбції, дорівнює $15...20$ м³/кг H_2S .

Встановлено, що більшість вуглеводневих компонентів, які містяться в природних і технологічних газах, не впливають на хемосорбцію H_2S з газів та регенерацію ХПР, однак за сприятливих умов деякі з них можуть конденсуватись у поглинальному розчині і забруднювати одержану сірку.

Досліджено процес електрохімічної регенерації хінгідронного поглинального розчину. Показано, що селективне окиснення хемосорбованого H_2S з утворенням дисперсної сірки під час електрохімічної регенерації поглинального розчину досягається за низьких густин струму (до $15\text{...}17 \text{ А/дм}^2$) і короткої тривалості процесу (до 5 хв). За вищих густин, за рахунок збільшення рН, утворюються побічні продукти (в основному, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і Na_2SO_4), які погіршують сорбційні властивості хінгідронного поглинального розчину. Під час електрохімічної регенерації ХПР мають місце конкурентні процеси окиснення хемосорбованого H_2S та відновних форм ХОС, що зменшує ефективність регенерації розчину. Запропоновано метод напівелектрохімічної регенерації поглинального розчину, за яким окиснення хемосорбованого сірководню здійснюють хімічно за допомогою системи ХОС, а вже її регенерацію здійснюють електрохімічно. Встановлено, що під час електрохімічної регенерації ХПР, за відсутності у ньому сполук сірки, вміст окисних форми ХОС зростає на $12\text{...}30 \%$. Більший приріст спостерігається під час проведення електрохімічної регенерації в електролізері з розділенням анодної і катодної зон.

Здійснено дослідження, спрямовані на збільшення гнучкості хінгідронного методу очищення газів від сірководню з хімічною регенерацією ХПР. Показано, що зниження ступеня хемосорбції H_2S при використанні хінгідронних поглинальних розчинів з підвищеною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (до 350 кг/м^3) можна компенсувати незначним збільшенням температури до $303\text{...}308 \text{ К}$. Це призводить до збільшення виходу натрію тіосульфату, однак дозволить безпосередньо використовувати відхідні тіосульфатні розчини як сировину для одержання полімерної сірки технологією кислотного розкладу. Встановлено межі рН (не вище $8,8\text{...}8,9$), за яких одержується з високим виходом дрібнодисперсна сірка при очищенні газів. Це забезпечується відносно високою концентрацією NaHCO_3 порівняно з Na_2CO_3 у поглинальному розчині.

На основі проведених досліджень розроблено чотири варіанти технологічних схем для очищення природного, попутного нафтового, коксового,

піролізного та біогазу з одержанням дрібнодисперсної сірки і можливістю комбінування цих технологій з технологією полімерної сірки, що підвищує економічну ефективність процесів знесірчення газів. Відмінність схем полягає у використанні на стадії очищення газів різних умов, апаратів (абсорбер ГАКД чи барботажний тарілковий абсорбер), застосуванні одно- чи двостадійного очищення, здійсненні регенерації ХПР хімічним (абсорбер ГАКД) або електрохімічним (окиснювач і мембранний електролізер) способами. Технологію очищення піролізного газу олефінового виробництва ТЗОВ «Карпатнафтохім» і технологію очищення вуглеводневого газу установки сповільненого коксування від сірководню хінгідронним методом продуктивністю 2000 нм³/год на ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» було запропоновано до промислового впровадження.

***Ключові слова:** природний газ, технологічний газ, сірководень, очищення, хемосорбція, поглинальний розчин, хінгідронна окисна система, хімічна регенерація, кисень повітря, електрохімічна регенерація, дрібнодисперсна сірка*

ABSTRACT

Slyuzar A.V. Theoretical basis and technologies of oxygen-free gases purification from hydrogen sulfide by quinhydrone method. – On the rights of manuscript.

Thesis for the doctor scientific degree of technical sciences: Specialty 05.17.01 - Technology of inorganic substances (161 - Chemical technologies and engineering). - Lviv Polytechnic National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation presents the results of research aimed at the development of theoretical foundations and technologies for the purification of oxygen-free (natural and process) gases from H₂S by the quinhydrone method with sulfur production.

Purification of oxygen-free gases from hydrogen sulfide is an important and relevant task for gas and oil refining, petrochemical and coke, and other industries. As a result of sulfur purification of gases, high-quality gaseous raw materials or fuel are

obtained, catalyst poisoning is avoided, and corrosion and harmful emissions into the atmosphere are reduced.

The resources and composition of hydrogen sulfide-containing gases that need purification and can be raw materials for the production of sulfur or its compounds have been monitored. It is shown that in Ukraine the main load on purification of gases from hydrogen sulfide falls on oil refineries and coke plants. The most common method of hydrocarbon (oxygen-free) gases purification from hydrogen sulfide in the gas and oil refining industries is a combination of ethanolamine purification methods to obtain concentrated hydrogen sulfide gas and the Claus method for processing it into sulfur. The main disadvantages of this combination are multistage and environmental imperfection. In addition, the Claus method produces mainly lump sulfur, which has low quality and consumer value. Other gas desulfurization technologies often do not provide complete purification of gases from H_2S and its utilization, are complex, energy-intensive, obsolete, and need improvement.

The stages of the quinhydrone method of gases purification from H_2S are analyzed. It is shown that the quinhydrone method is simple and highly efficient and makes it possible to obtain valuable fine sulfur (3...5 μm). The method has experience in industrial application, but only for the purification of ventilation (oxygen-containing) gases. The main directions of the quinhydrone method adaptation for purification of natural and technological (oxygen-free) gases have been developed. In addition, it is important to properly select the mass transfer equipment for the processes of H_2S chemisorption from gases at the stage of gas purification and oxygen from the air at the stage of the quinhydrone absorption solution (QAS) regeneration.

The mutual solubility of the ingredients (quinhydrone, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, and $Na_2S_2O_3$) in the quinhydrone absorbing solution was evaluated. The physicochemical properties of quinhydrone solution at high concentrations of ingredients (up to 350 kg/m^3 $Na_2S_2O_3$ and 40 kg/m^3 Na_2CO_3) were studied and the limits of their effective concentrations were recommended. On this basis, calculations and comparisons of three types of mass transfer devices (spray, plate, and packed) in terms of compliance with the physicochemical basis of oxygen-free gases purification from hydrogen

sulfide. The choice of the spray device is substantiated and the horizontal absorber with bucket-shaped dispersants (HABD) is recommended for the processes of H_2S chemisorption at the stage of gases purification under atmospheric pressure and O_2 at the stage of solution regeneration. In the case of gases purification under pressure for chemisorption of H_2S , it is recommended to use a bubble absorber.

The influence of the conditions of formation of the quinhydrone oxide system (QOS) on its redox and physicochemical properties has been studied. Spectrophotometric and electrochemical methods were used for research. It is established that the redox properties of quinhydrone absorbing solutions depend on the form of quinhydrone - initial or oligomerized and the sequence of addition of ingredients and exposure. The cyclic voltammetry (CV) method was used to determine the exposure time of the solution with air access (oligomerization process) and the ratio of Na_2CO_3 : quinhydrone concentrations at which QOC acquires maximum oxidizing and reducing properties. It is shown that with an increase in the concentration of quinhydrone, at a molar ratio of Na_2CO_3 : quinhydrone as 1...2: 1, it is necessary to increase the exposure time of the solution to 5...10 days for the complete disappearance of reductive forms of QOS. The presence of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in carbonate solutions of quinhydrone during their exposure causes the formation of sulfo-substituted hydroquinone fragments of the oligomer, which reduces the redox potential of the quinhydrone oxide system and adversely affects the selectivity of oxidation of H_2S to S. It is shown that the preparation of QAS based on previously obtained QOC allows to improve the technology of oxygen-free gases purification from H_2S to obtain a given additional product.

The phase equilibrium in the H_2S - QAS system at different Na_2CO_3 concentrations was studied. It was found that the phase distribution coefficient m_{px} increases sharply with increasing degree of hydrogen sulfide solution saturation and decreases with increasing Na_2CO_3 concentration. The equilibrium constant of the H_2S chemisorption reaction depends on the initial concentration of Na_2CO_3 in the solution and is equal to 0.1...0.35 mol/(m^3Pa). These data were used to develop a two-stage gas purification scheme.

Using the results of phase equilibrium studies and criterion equations, a mathematical model of H₂S chemisorption from gases by quinhydrone absorption solution in bubbling model was developed, which takes into account the influence of gas pressure and H₂S solution saturation at different Na₂CO₃ concentrations. The influence of these various factors on the chemisorption of H₂S from oxygen-free gases of QAS in bubble absorbers has been experimentally tested. It is established that at low degrees of H₂S solution saturation in bubble absorbers the resistance of the system is determined by the resistance from the gas phase. It is shown that the increase in pressure leads to a decrease in the mass transfer coefficient, however, due to the increase in the driving force of the process, the chemisorption rate increases in proportion to $P^{0.82... 0.83}$. This increase is characteristic of systems with "moderately soluble" gas, i.e. those that are limited by the resistance of both the gas and liquid phases.

The value of the linear velocity of the ends of the disperser bucket (>12 m/s) in the HABD absorber was established, at which the resistance from the gas phase has a decisive influence on the kinetics of H₂S chemisorption from oxygen-free gases. At the same time, it is shown that the lowest resistance from the gas phase is achieved at the maximum gas velocities in the absorber 1,8...2,0 m/s.

Using the criterion equations, the process of chemisorption of O₂ from the air by a quinhydrone absorbing solution at the stage of its regeneration in a vertical apparatus with a continuous bubbling layer (VABL) was calculated. The influence of various factors on this process in the absorbers of VABL and HABD has been experimentally investigated. As a result of comparing the processes of oxygen chemisorption with carbonate and carbonate-quinhydrone solutions in VABL, the value of the enhancement factor of oxygen absorption was calculated ($\chi = 5.14$). It is established that the rate of chemisorption of O₂ QAS in VABL devices increases with increasing airflow. However, the rate of the chemical reaction between chemisorbed O₂ and the reducing form of QOS is much higher (310... 430 times) than the rate of O₂ chemisorption. Therefore, VABL absorbers are not recommended for the process of chemisorption of air oxygen during regeneration of quinhydrone absorption solution.

It was found that the rate of oxidation of hydrogen sulfide in the absorber HABD

is several times higher than in VABL. Based on the comparison of energy consumption for solution dispersion, rational values of solution dispersion intensity for large diameter HABD devices (3 m and more) are recommended, namely the linear velocity of the disperser ends $V_{lin} = 10... 12$ m/s and the number of dispersants $S = 3... 4$ pcs/m. It is shown that the flow of air for regeneration in the absorber HABD, which achieves the maximum rate of chemisorbed H_2S oxidation and the minimum degree of its desorption, is equal to $15... 20$ m³/kg H_2S .

It was found that most of the hydrocarbon components contained in natural and process gases do not affect the chemisorption of H_2S from gases and the regeneration of QAS, but under favorable conditions, some of them can condense in the absorption solution and contaminate the obtaining sulfur.

The process of electrochemical regeneration of quinhydrone absorbing solution is investigated. It is shown that selective oxidation of chemisorbed H_2S with the formation of fine sulfur during electrochemical regeneration of the absorption solution is achieved at low current densities (up to $15... 17$ A/dm²) and short process duration (up to 5 min). At higher densities, due to the increase in pH, by-products are formed (mainly $Na_2S_2O_3$ and Na_2SO_4), which impair the sorption properties of the quinhydrone absorbing solution. During the electrochemical regeneration of QAS, competitive processes of oxidation of chemisorbed H_2S and reductive forms of QOS take place, which reduces the solution regeneration efficiency. A method of semi-electrochemical regeneration of the absorption solution is proposed, according to which the oxidation of chemisorbed hydrogen sulfide is carried out chemically using the QOS system, and its regeneration is carried out electrochemically. It is established that during electrochemical regeneration of QAS, in the absence of sulfur compounds, the content of oxidative forms of QOS increases by $12... 30\%$. A larger increase is observed during regeneration in the cell with the separation of the anode and cathode zones.

Studies aimed at increasing the flexibility of the quinhydrone method of gases purification from hydrogen sulfide with the chemical regeneration of QAS. It is shown that the decrease of H_2S chemisorption degree when using quinhydrone absorbing solutions with high $Na_2S_2O_3$ concentration (up to 350 kg/m³) can be compensated by a

slight increase in temperature to 303...308 K. This increases the yield of sodium thiosulfate, but will directly use waste thiosulfate solutions as raw materials for polymer sulfur by acid decomposition technology. The pH limits (not higher than 8.8...8.9) are set, at which fine sulfur is obtained with a high yield during gas purification. This is due to the relatively high concentration of NaHCO_3 compared to Na_2CO_3 in the absorbing solution.

Based on the research, four variants of technological schemes of different gases (natural, associated petroleum, coke, pyrolysis, and biogas) purification from H_2S with the production of fine sulfur and the possibility of combining these technologies with polymeric sulfur technology, which increases the economic efficiency of desulfurization processes. The difference between the schemes is the use of different technological conditions, devices at the stage of gas purification (HABD absorber or bubble plate absorber), application of one- or two-stage purification, implementation of QAS regeneration by chemical (HABD absorber) or electrochemical (oxidizer and membrane electrolyzer) method. The technologies of pyrolysis gas purification of olefin production at LLC "Karpatnaftochim" and purification of hydrocarbon gas of the delayed coking plant from hydrogen sulfide by quinhydrone method with a capacity of 2000 nm^3/h at PJSC "Naftokhimik Prykarpattya" were proposed for industrial implementation.

Keywords: *natural gas, process gas, hydrogen sulfide, purification, chemisorption, absorption solution, quinhydrone oxidizer system, chemical regeneration, oxygen, electrochemical regeneration, fine sulfur*

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Slyuzar A.**, Kalymon Ya., Znak Z., Helesh A. Investigating equilibrium in the system of a hydrogen sulfide-quinhydrone absorbing solution. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 5, № 6 (107). P. 76–82. (**Scopus**) (здобувачем розроблена установка для досліджень, проведено дослідження).
2. **Slyuzar A.**, Znak Z., Kalymon Y., Helesh A. Study of oxygen chemisorption

during regeneration of quinhydrone absorbing solution in the apparatus with a continuous bubbling layer. *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. Vol. 14, № 2. P. 257–263. (*Scopus, Web of Science*) (здобувачем розроблена установка для досліджень, проведено дослідження хемосорбції, здійснено розрахунки).

3. Слюзар А. В., Калимон Я. А. Вплив компонентів на окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину. *Питання хімії та хімічної технології*. 2020. № 5 (132). С. 88–97. (*Scopus*) (здобувачем розроблено методу досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

4. Yavorskiy V., Slyuzar A., Kalymon J. Sulfur gas production in Ukraine (review). *Chemistry & Chemical Technology*. 2016. Vol. 10, № 4(s). С. 613–619. (*Scopus, Web of Science*) (здобувачем здійснено аналіз даних джерел інформації і їх обробку).

5. Слюзар А. В., Знак З. О., Калимон Я. А., Буклів Р. Л. Методи очищення і перероблення сірководеньвмісних газів (огляд). *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. № 3 (124). С. 83–97. (*Scopus*) (здобувачем здійснено аналіз джерел інформації).

6. Slyuzar A. V., Khomyak S. V., Kalymon Y. A. The influence of exposure time on changing of the properties of the soda solution of quinhydrone during the quinhydrone catalyst preparation. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2019. Vol. 2, № 2. P. 68–72. (*Index Copernicus International*) (здобувачем розроблено методу досліджень, проведено дослідження).

7. Slyuzar A., Kalymon Y., Bukliv R. Classification of methods of gases purification from hydrogen sulfide. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2018. Vol. 1, № 2. P. 27–31. (*Index Copernicus International*) (здобувачем розроблено класифікацію методів).

8. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А. Дослідження впливу інтенсивності диспергування поглинального розчину на хемосорбцію сірководню з некисневмісних газів хінгідронним методом. *Хімічна промисловість України*. 2006. № 6. С. 41–44. (здобувачем проведено дослідження, здійснено розрахунки).

9. Яворський В. Т., **Слюзар А. В.**, Мерцало І. П., Тригуба О. О., Калимон Я. А. Одержання дрібнодисперсної сірки електрохімічною регенерацією поглинальних розчинів на основі натрію карбонату. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*: 2008. № 609 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 46–48. (здобувачем проведено дослідження, здійснено розрахунки).

10. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Очищення газів від сірководню. Вплив концентрації реагентів на поглинальні властивості хінгідронного розчину. *Хімічна промисловість України*. 2011. № 1(102). С. 26–30. (здобувачем проведено дослідження, здійснено розрахунки).

11. Яворський В. Т., **Слюзар А. В.**, Мерцало І. П., Калимон Я. А. Вплив методики приготування хінгідронного розчину очищення газів від сірководню на його фізико-хімічні і окисно-відновні властивості. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 4(2). С. 301–304. (здобувачем проведено дослідження).

12. Яворський В. Т., **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А., Мерцало І. П., Тригуба О. О. Електроліз відпрацьованого поглинального розчину хінгідронного методу очищення газів від сірководню. *Вопросы химии и химической технологии*. 2006. № 6. С. 99–101. (здобувачем розроблено установку і проведено дослідження).

13. **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А., Зозуля Г. І., Кочанська Н. М. Очищення піролізного газу виробництва «Поліолефін» від сірководню хінгідронним методом. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. № 536 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2005. С. 186–189. (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

14. Яворський В. Т., **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А., Мерцало І. П. Електрохімічні властивості хінгідрону в лужному розчині. *Вісник НТУ «Харківський політехнічний інститут»*. 2005. № 16. С. 166–169. (здобувачем проведено дослідження).

15. **Слюзар А. В.**, Зозуля Г. І., Буклів Р. Л., Басіста О. М. Дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином з підвищеною концентрацією натрію тіосульфату. *Вісник НУ «Львівська*

політехніка». 2006. № 553 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 37–39. (здобувачем розроблено установку і проведено дослідження).

16. **Слюзар А. В.** Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Вплив складу сірководеньвмісного газу на його очищення і регенерацію поглинального розчину. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 2011. № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 21–24.

17. **Слюзар А. В.** Хінгідронний метод очищення газів від гідрогенсульфіду. Регенерація поглинального розчину. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»* 2012. № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 39–41.

18. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.** Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Властивості поглинальних розчинів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 2013. № 761 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 53–57. (здобувачем проведено дослідження).

19. **Слюзар А.В.** Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Стан, перспективи та напрями промислового впровадження. *Нафтогазова галузь України*. 2016. № 6. С. 23–25.

20. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Очищення технологічних безкисеньвмісних газів від сірководню хінгідронним методом. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2009. Вип. 2(10): Сучасні проблеми технології неорганічних речовин. С. 22–25. (здобувачем розроблено технологічні схеми).

21. **Slyuzar A. V.**, Mertsalo I. P., Kozub M. I., Myliutyna P. V., Yakymenko Ya. O. Influence of electrode material on the electrochemical behavior of the absorbing solution of the quinhydrone method of gases purification from hydrogen sulfide. *Chemistry, technology and application of substances*. 2021. Vol. 4, № 1. P. 53–59. (здобувачем розроблено методіку досліджень, проведено дослідження).

22. **Слюзар А. В.**, Яворський В. Т., Калимон Я. А., Чайко Н. Й. Адсорбція хінгідрону із поглинального розчину активованим вугіллям. *Хімічна промисловість України*. 2003. № 6. С. 28–32. (здобувачем здійснено розрахунки).

23. **Слюзар А.В.**, Зозуля Г.І. Утилізація сульфідно-лужних стоків на ЗАТ «Лукор» шляхом взаємного знешкодження відходів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 2005. № 529 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 3–5. *(здобувачем здійснено розрахунки)*.

24. Спосіб очищення газів від сірководню: Пат. 77307 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, **А. В. Слюзар** ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В01D53/14. №20041410494 ; заявл. 20.12.2004 ; опубл.15.11.2006, Бюл. №11. *(здобувачем здійснено патентний пошук, розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, прийнято участь у розробленні формули винаходу)*.

25. Спосіб очищення газів від сірководню: Пат. 80134 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, **А. В. Слюзар** ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В01D53/14. №20041210478 ; заявл. 20.12.2004 ; опубл. 27.08.2007, Бюл. №13. *(здобувачем здійснено патентний пошук, розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, прийнято участь у розробленні формули винаходу)*.

26. Спосіб очищення паливних газів від сірководню з одержанням дрібнодисперсної сірки: Пат. 110387 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, **А. В. Слюзар** ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В01D53/14. № а 201400031; заявл. 08.01.2014 ; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24. *(здобувачем здійснено патентний пошук, запропоновано технологічну схему, прийнято участь у розробленні формули винаходу)*.

27. Спосіб очищення безкисневих газів від сірководню: Пат. 50021 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, **А. В. Слюзар**, І. П. Мерцало ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В01D53/14. № и 200911081 ; заявл. 02.11.2009 ; опубл. 25.05.2010, Бюл. № 10. *(здобувачем здійснено патентний пошук, інтерпретацію даних, участь у розробленні формули винаходу)*.

28. Спосіб очищення паливних та технологічних газів від сірководню : Пат. № 112335 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, **А. В. Слюзар**, О. М. Возняк, В. О. Нагорний ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В

01D53/14. № u 201606620 ; заявл. 20.07.2016 ; опубл.12.12.2016, Бюл. № 23.
(здобувачем здійснено патентний пошук, розроблено формулу винаходу).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

29. Яворський В.Т., Калимон Я.А., **Слюзар А. В.**, Чайко Н.Й. Очищення некисневмісних газів від сірководню з одержанням сірки і розчину натрію тіосульфату. *Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин* : збірник наукових праць міжнародної науково-практичної конференції, Черкаси, 2004. С.170-171.
(здобувачем здійснено аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

30. В. Яворський, Я. Калимон, **А. Слюзар**. Нові перспективи застосування хінгідронного методу очищення природних і нафтохімічних газів. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : збірник тез доповідей III науково-технічної конференції, м. Львів, 2004. С. 224-225. (здобувачем здійснено критичний аналіз даних джерел інформації і статистичних даних).

31. Яворський В.Т., Калимон Я.А., **Слюзар А.В.**, Зозуля Г.І. До питання очищення природних газів від сірководню під тиском. *Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Дніпропетровськ, 2005. С. 196-198. (здобувачем здійснено аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

32. Яворський В.Т., Калимон Я.А., **Слюзар А.В.** Очищення коксового газу від сірководню хінгідронним методом. *Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Дніпропетровськ, 2005. С. 194-196. (здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

33. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Стан, основні проблеми та перспективи розвитку технологій газової сірки в Україні. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин* : тези доповідей III Української науково-технічної конференції з міжнародною участю, Дніпропетровськ, 2006. С. 31-32.
(здобувачем здійснено критичний аналіз даних джерел інформації і

статистичних даних).

34. **Слюзар А.В.**, Калимон Я. А., Буклів Р.Л., Зозуля Г.І. Вдосконалення технології очищення кисневмісних газів від сірководню хінгідронним методом. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин* : тези доповідей III Української науково-технічної конференції з міжнародною участю, Дніпропетровськ, 2006. С. 35-36. *(здобувачем розроблено установку для досліджень, здійснено розрахунки).*

35. **Слюзар А.В.**, Яворський В.Т., Мерцало І.П., Буклів Р.Л., Тригуба О.О. Електрохімічна регенерація відпрацьованого поглинального розчину хінгідронного методу очищення газів від сірководню. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин* : тези доповідей III Української науково-технічної конференції з міжнародною участю, Дніпропетровськ, 2006. С. 37-38. *(здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження).*

36. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Буклів Р.Л., Зозуля Г.І. Перспективи розвитку технологій очищення газів від сірководню в Україні. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : тези доповідей IV науково-технічної конференції, Львів, 2007. С.195-196. *(здобувачем здійснено критичний аналіз джерел інформації).*

37. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А., Мерцало І.П., Тригуба О.О. Технологія очищення неокисневмісних газів від сірководню хінгідронним методом з електрохімічною регенерацією поглинального розчину. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : тези доповідей IV науково-технічної конференції, Львів, 2007. С. 197-198. *(здобувачем здійснено розрахунки процесу, запропоновано технологічну схему).*

38. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А., Зозуля Г.І. До питання переробляння сірководню Чорного моря. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин* : збірник тез доповідей IV української науково-технічної конференції, Дніпродзержинськ, 2008. С. 346-347. *(здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).*

39. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А., Стадницька С.Я. Очищення

вентиляційних і технологічних газів від сірководню хінгідронним методом. *Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов* : сборник научных статей XVI международной научно-практической конференции, Харків, 2008. Т.1. С. 433-436. (здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

40. Панчишин А., Калимон Я., **Слюзар А.** Оцінка розчинності компонентів хінгідронного поглинального розчину. *Львівські хімічні читання-2009* : збірник наукових праць XII наукової конференції, м. Львів, 1-4 червня 2009 р. Львів, 2009. С. Т.17. (здобувачем розроблено методуку і проведено дослідження).

41. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я. А. Борецько М.В. Регенерація хінгідронного поглинального розчину повітрям за високих концентрацій компонентів. *Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 2010, С. 103-104. (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

42. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я. А. Дмитраш М.Р. Технологічна схема очищення природного газу від сірководню хінгідронним методом під тиском. *Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 2010, С. 104-107. (здобувачем розроблено установку для досліджень, здійснено розрахунки процесу, запропоновано технологічну схему).

43. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я. А. Срібний В.М. Фізико-хімічні властивості хінгідронних поглинальних розчинів для очищення безкисневих газів від сірководню. *Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 2010, С. 107-109. (здобувачем розроблено методуку досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

44. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Вплив компонентів вуглеводневих газів на хемосорбцію сірководню хінгідронним поглинальним

розчином. *Сучасний університет: перспективи розвитку* : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, м. Черкаси, 18-21 жовтня 2010 р., Т2. Ч.1. - Хімія. Хімічна технологія. Ресурсо- та енергозбереження. Черкаси, 2010. С. 30-39. (здобувачем здійснено аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

45. О. Яворський, **А. Слюзар**, І. Мерцало. Електрохімічні дослідження розчинів хінгідрону. *Львівські хімічні читання - 2011* : тези доповідей XIII наукової конференції. Львів, 2011. С. Т42. (здобувачем розроблено методіку досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

46. Віктор Яворський, **Андрій Слюзар**, Ярослав Калимон. Утилізація сірководню вуглеводневих газів. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : збірник тез доповідей VI науково-технічної конференції, м. Львів, 25-28 квітня 2012р. Львів, 2012. С.146. (здобувачем здійснено розрахунки).

47. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Мерцало І.П., Калимон Я.А. Зміна окисно-відновних властивостей хінгідронного каталізатора в процесі приготування і експлуатації хінгідронного поглинального розчину. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем* : збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції, м. Одеса, 9-13 вересня 2013 р. Одеса, 2013. Т.2. С. 260-262. (здобувачем проведено дослідження).

48. Л. Черевач, **А. Слюзар**, І. Мерцало. Вплив циклів абсорбція – регенерація на окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину // *Львівські хімічні читання – 2013* : збірник наукових праць XIV наукової конференції, м. Львів, 26-29 травня 2013 р. Львів, 2013. С. Т35. (розроблено методіку досліджень).

49. В. Яворський, **А. Слюзар**, Я. Калимон. Очищення попутного нафтового газу від сірководню хінгідронним методом. *Поступ в нафтогазопереробній промисловості та нафтохімії* : збірник тез доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 19-24 травня 2014 р. Львів, 2014. - С. 53. (здобувачем проведено дослідження, здійснено розрахунки).

50. Л. Черевач, **А. Слюзар**, І. Мерцало, М. Крецул. Вплив концентрації натрію тіосульфату на окисно-відновні властивості хінгідронного каталізатора. *Поступ в нафтогазопереробній промисловості та нафтохімії* : збірник тез доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 19-24 травня 2014 р. Львів, 2014. С. 54. (здобувачем розроблено методіку досліджень, здійснено розрахунки).

51. **А. Слюзар**, Н. Салятицька, М. Крецул. Хінгідронний метод очищення паливних газів від сірководню з електрохімічною регенерацією хінгідронного каталізатора. *Львівські хімічні читання – 2015* : збірник наукових праць XV наукової конференції, Львів, 24-27 травня 2015 р. Львів, 2015. С. У70. (здобувачем проведено дослідження, здійснено розрахунки, запропоновано технологічну схему).

52. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Дослідження електрохімічної поведінки лужних розчинів хінгідрону методом циклічної вольтамперії. *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво* : збірник наукових праць. Харків, 2015. С.157. (здобувачем проведено дослідження, здійснено розрахунки).

53. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Очищення паливних газів від сірководню хінгідронним методом у дві стадії. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження* : збірник матеріалів VII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Дніпропетровськ, 30 вересня - 2 жовтня 2015р. Дніпропетровськ, 2015. С.138. (здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

54. Віктор Яворський, **Андрій Слюзар**, Ярослав Калимон. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню з хімічною і електрохімічною регенерацією поглинального розчину. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : збірник тез доповідей VIII міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 16-21 травня 2016 р. Львів, 2016. С. 46. (здобувачем проведено дослідження, здійснено розрахунки).

55. Яворський В. Т., **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А. Хінгідронний метод

очищення газів від сірководню з одержанням сірки і електрохімічною регенерацією розчину. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування* : збірник матеріалів 4-го Міжнародного конгресу, м. Львів, 21-23 вересня 2016 р. Львів, 2016. С. 156. (здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

56. Х. Попівчак, Т. Гребень, **А. Слюзар**, Р. Буклів. SEM аналіз сірки одержаної під час очищення газів від сірководню хінгідронним методом. *Львівські хімічні читання – 2017* : збірник наукових праць XVI наукової конференції, м. Львів, 28-31 травня 2017 р. Львів, 2017. С.Т2. (здобувачем розроблено методику досліджень).

57. **Андрій Слюзар**, Іванна Мерцало, Роксоляна Буклів, Семен Хом'як. Окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину в процесах його приготування та експлуатації. *Хімічна технологія та інженерія* : тези доповідей міжнародної наукової конференції, м. Львів, 26-30 червня 2017 р. Львів, 2017. С.Т2. (здобувачем розроблено методику і проведено дослідження).

58. **А. Слюзар**, Я. Калимон, І. Мерцало, Р. Буклів. Циклічна вольтамперометрія хінгідронного окисника-каталізатора на різних електродних матеріалах. *Прикладні аспекти електрохімічного аналізу* : збірник наукових праць VIII Українського з'їзду з електрохімії та VI науково-практичного семінару студентів, аспірантів і молодих учених, м. Львів, 4-7 червня 2018р. Львів, 2018. Ч.2. С. 246-248. (здобувачем розроблено методику досліджень, здійснено розрахунки).

59. **А. Слюзар**, Я. Калимон, З. Знак, Р. Буклів, М. Бортник. Хінгідронний метод очищення природних і технологічних газів від сірководню. Вибір масообмінного обладнання. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : тези доповідей IX міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів 14-18 травня 2018р. Львів, 2018. С. 122-125. (здобувачем обґрунтовано вибір обладнання).

60. **Andriy Slyuzar**, Semen Khomyak. Instrumental investigations of the solution of the quinhydrone catalyst - oxidizer of chemisorbed hydrogen sulfide. // EastWest

Chemistry conference: abstract book, Lviv, Ukraine, October 10–12, 2018. Lviv, 2018. P. 175. (здобувачем розроблено методику і проведено дослідження).

61. **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А., Буклів Р. Л., Гребень Т. В. Очищення біогазу від сірководню хінгідронним методом. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування* : збірник матеріалів 5-го Міжнародного конгресу, м. Львів, 26-29 вересня 2018 р. Львів, 2018. С. 131. (здобувачем розроблено установку для досліджень, здійснено розрахунки).

62. **Slyuzar A.**, Znak Z., Kalymon Y., Helesh A. Investigation of oxygen chemisorption during regeneration of a quinhydrone absorbing solution in continuous barbotage layer absorbers. *Chemical technology and engineering* : proceedings of the 2nd International scientific conference, Lviv, June 24–28th, 2019. Lviv, 2019. P. 109–111. (здобувачем проведено дослідження, здійснено розрахунки).

63. **Слюзар А. В.**, Знак З. О., Калимон Я. А. Хінгідронний метод очищення паливних газів від сірководню. *Сучасні технології переробки паливних копалин*: тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 18-19 квітня 2019 р. Харків, 2019. С. 47–48. (здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

64. **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А. Дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином під тиском. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 18–23 травня 2020 р. Львів, 2020. С. 231–233. (здобувачем розроблено установку і проведено дослідження, здійснено розрахунки).

65. **Слюзар А. В.**, Буклів Р. Л., Мельник Ю. Я., Якименко Я. О., Милютин П. В. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Електрохімічна регенерація поглинального розчину. *Сучасні технології переробки паливних копалин* : тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, присвяченої 135-річчю заснування кафедри "Технології переробки нафти, газу та твердого палива", м. Харків, 16–17 квітня 2020 р., Харків, 2020.

С. 36–39. (здобувачем розроблено установку для досліджень).

66. **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А. Очищення паливних газів від сірководню хінгідронним методом у дві стадії. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*: збірник матеріалів 6-го Міжнародного конгресу, м. Львів, 23-25 вересня 2020 р. Львів, 2020. С.142. (здобувачем запропоновано технологічну схему, здійснено розрахунки процесу).

67. **Слюзар А.В.**, Знак З.О., Калимон Я.А., Буклів Р.Л. Термодинамічні дослідження окиснення хемосорбованого сірководню до сірки. *Сучасні технології переробки паливних копалин* : тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 15–16 квітня 2021 р. Харків, 2021. С.77–80. (здобувачем проведено термодинамічні дослідження, здійснено розрахунки).

68. **Слюзар А.В.** Очищення біогазу від сірководню хінгідронним методом // *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті* : матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Київ, 20–21 травня 2021 р. Київ, 2021. С. 924–927.

69. **Andriy Slyuzar**, Zenoviy Znak, Yaroslav Kalymon. Installation for research of hydrogen sulfide chemisorption from gases by a quinhydrone absorbing solution under pressure. *Chemical technology and engineering* : proceedings of the 3rd International scientific conference, Lviv, June 21–24th, 2021. Lviv, 2021. P. 62–66. (здобувачем розроблено установку для досліджень, здійснено розрахунки).

ЗМІСТ

| | Стор. |
|--|-------|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ | 31 |
| ВСТУП | 32 |
| РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ | 42 |
| 1.1 Сірка та сірководневі гази | 42 |
| 1.1.1 Виробництво сірки у світі | 42 |
| 1.1.2 Промислові джерела газової сірки | 43 |
| 1.2 Аналіз та перспективи виробництва й застосування сірки в Україні | 45 |
| 1.2.1 Аналіз виробництва й застосування сірки | 45 |
| 1.2.2 Товарні види сірки та перспективні області її застосування | 51 |
| 1.2.3 Перспективи виробництва газової сірки | 54 |
| 1.3 Критичний аналіз методів очищення газів від сірководню | 55 |
| 1.4 Хінгідронний метод очищення газів від сірководню | 70 |
| 1.4.1 Стадії хемосорбції сірководню з газів і регенерації ХПР | 72 |
| 1.4.2 Стадія декарбонізації поглинального розчину | 76 |
| 1.4.3 Стадії виділення сірки й переробки відхідних тіосульфатних розчинів | 77 |
| 1.5 Технологія полімерної сірки з відхідних тіосульфатних розчинів | 80 |
| 1.6 Критичний аналіз масообмінної апаратури для хемосорбції газів | 82 |
| 1.7 Аналіз можливих електрохімічних процесів у ХПР | 87 |
| 1.7.1 Електрохімія сполук Сірки | 87 |
| 1.7.2 Електрохімічні процеси в системах хінон – гідрохінон | 89 |
| 1.8 Загальні підсумки. Визначення мети і завдань дисертаційної роботи | 90 |
| РОЗДІЛ 2. ОПИС ЛАБОРАТОРНИХ УСТАНОВОК, МЕТОДИК ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АНАЛІЗІВ | 93 |
| 2.1 Дослідження фізико-хімічних властивостей поглинальних розчинів | 93 |
| 2.2 Дослідження окисно-відновних властивостей і процесів у хінгідронних окисних системах методом вольтамперометрії | 93 |
| 2.3 Методики визначення окисно-відновних властивостей хінгідронних окисних систем під час їх приготування | 94 |

| | |
|--|-----|
| | 26 |
| 2.4 Установа для визначення рівноважного парціального тиску сірководню над хінгідронними поглинальними розчинами | 95 |
| 2.5 Установа для дослідження процесів хемосорбції газів у ГАКД | 97 |
| 2.5.1 Методика визначення загальної лужності (Na_2CO_3 , NaHCO_3) в поглинальному розчині рН – метричним титруванням | 100 |
| 2.6 Установа для досліджень хемосорбції H_2S з газів у барботажній колоні | 101 |
| 2.7 Опис дослідної установи та методики дослідження впливу тиску на процес хемосорбції сірководню | 104 |
| 2.8 Установа для досліджень хемосорбції кисню під час регенерації поглинального розчину в апаратах з суцільним барботажним шаром | 110 |
| 2.9 Установки для електрохімічної регенерації розчину | 112 |
| РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ МАСООБМІННОЇ АПАРАТУРИ ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХЕМОСОРБЦІЇ СІРКОВОДНЮ ТА КИСНЮ З ГАЗІВ ХІНГІДРОННИМ ПОГЛИНАЛЬНИМ РОЗЧИНОМ | 117 |
| 3.1 Дослідження взаємної розчинності інгредієнтів поглинального розчину | 118 |
| 3.2 Дослідження впливу температури й концентрацій інгредієнтів на фізико-хімічні властивості поглинальних розчинів | 121 |
| 3.2.1 Вплив температури й концентрації натрію карбонату та натрію тіосульфату | 121 |
| 3.2.2 Вплив температури та концентрацій хінгідрону й натрію гідрогенкарбонату | 124 |
| 3.3 Обґрунтування вибору масообмінного апарату для здійснення процесів хемосорбції газів хінгідронним поглинальним розчином | 127 |
| 3.3.1 Вихідні дані та формули для розрахунків | 127 |
| 3.3.2 Розрахунки коефіцієнтів дифузії | 129 |
| 3.3.3 Розрахунок коефіцієнтів фазового розподілу | 132 |
| 3.3.4 Розрахунок фазових опорів | 134 |
| 3.4 Висновки до розділу | 137 |
| РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ УМОВ ПРИГОТУВАННЯ | 139 |

ТА СКЛАДУ РОЗЧИНІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І ОКИСНО-ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІНГІДРОННОЇ ОКИСНОЇ СИСТЕМИ

| | | |
|--|--|-----|
| 4.1 | Пошукові дослідження окисно-відновних властивостей хінгідронного поглинального розчину | 140 |
| 4.2 | Зміна властивостей хінгідронного поглинального розчину в циклічних процесах хемосорбції сірководню й регенерації розчину | 141 |
| 4.3 | Вплив методики приготування хінгідронного поглинального розчину з високими концентраціями компонентів на його фізико-хімічні й окисно-відновні властивості | 146 |
| 4.4 | Дослідження впливу часу експозиції й концентрацій інгредієнтів на окисно-відновні властивості поглинального розчину | 150 |
| 4.4.1 | Вплив часу експозиції на зміну окисно-відновних властивостей карбонатного розчину хінгідрону | 150 |
| 4.4.2 | Вплив складу розчинів на зміну окисно-відновних властивостей ХОС | 155 |
| 4.5 | Висновки до розділу | 166 |
| РОЗДІЛ 5. ТЕОРЕТИЧНІ Й ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ХЕМОСОРБЦІЇ СІРКОВОДНЮ З БЕЗКИСНЕВИХ ГАЗІВ ХІНГІДРОННИМ ПОГЛИНАЛЬНИМ РОЗЧИНОМ | | 169 |
| 5.1 | Методологія теоретичних досліджень процесів сорбції сірководню | 169 |
| 5.1.1 | Процес сорбції сірководню в горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами | 169 |
| 5.1.2 | Теоретичні дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином у барботажному режимі | 172 |
| 5.2 | Результати досліджень рівноваги в системі сірководень - хінгідронний поглинальний розчин | 177 |
| 5.3 | Результати розрахунків за математичною моделлю хемосорбції сірководню в апаратах ВАБШ | 185 |
| 5.4 | Експериментальні дослідження хемосорбції сірководню в барботажному абсорбері | 193 |
| 5.4.1 | Теоретичні передумови створення дослідної установки | 193 |

| | |
|---|-----|
| сорбції сірководню з газів під тиском | |
| 5.4.2 Дослідження хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином у барботажному режимі під тиском | 197 |
| 5.4.3 Дослідження впливу концентрації сірководню й витрати поглинального розчину на ступінь хемосорбції сірководню | 199 |
| 5.5 Експериментальні дослідження хемосорбції H_2S в абсорбері ГАКД | 201 |
| 5.5.1 Дослідження впливу інтенсивності диспергування поглинального розчину на хемосорбцію сірководню з безкисневих газів | 201 |
| 5.5.2. Дослідження впливу швидкості подачі газового потоку на кінетику хемосорбції сірководню з безкисневих газів | 205 |
| 5.6 Дослідження впливу компонентів безкисневих газів на хемосорбцію сірководню хінгідронним поглинальним розчином у двох типах абсорберів | 207 |
| 5.7 Висновки до розділу | 212 |
| РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ ХІНГІДРОННОГО ПОГЛИНАЛЬНОГО РОЗЧИНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ | 214 |
| 6.1 Дослідження хемосорбції кисню під час регенерації хінгідронного поглинального розчину в апаратах з суцільним барботажем шаром | 215 |
| 6.1.1 Математична модель процесу | 215 |
| 6.1.2 Дослідження кінетичних параметрів сорбції кисню хінгідронним поглинальним розчином | 217 |
| 6.2 Регенерація поглинального розчину в горизонтальному апараті з ковшоподібними диспергаторами | 225 |
| 6.2.1 Дослідження впливу інтенсивності диспергування поглинального розчину на кінетику окиснення хемосорбованого сірководню | 226 |
| 6.2.2. Дослідження впливу питомої витрати повітря на кінетику окиснення хемосорбованого сірководню | 230 |
| 6.3 Дослідження впливу різних компонентів газів на окисно-відновні властивості хінгідронного окисника | 233 |

| | |
|---|-----|
| | 29 |
| 6.4 Порівняння кінетичних показників у двох типах абсорберів | 235 |
| 6.5 Висновки до розділу | 237 |
| РОЗДІЛ 7. ЗАСТОСУВАННЯ ХІНГІДРОННОГО МЕТОДУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ГНУЧКИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ | 239 |
| 7.1. Термодинамічні дослідження сіркоперетворень у процесі очищення газів від сірководню хінгідронним методом | 240 |
| 7.2. Дослідження процесів анодного окиснення хемосорбованого сірководню в содовому й хінгідронному поглинальних розчинах | 246 |
| 7.2.1 Вичерпний електроліз сульфідовмісного розчину | 247 |
| 7.2.2 Дослідження впливу часу електролізу на вихід продуктів | 248 |
| 7.2.3 Дослідження впливу густини струму на швидкість і селективність окиснення сірководню | 250 |
| 7.2.4 Дослідження впливу складу содового розчину на швидкість окиснення сірководню й селективність його окиснення до сірки | 252 |
| 7.2.5 Дослідження впливу інтенсивності перемішування електроліту на швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню в содовому та хінгідронному поглинальних розчинах | 254 |
| 7.2.6. Вплив концентрації хінгідрону на швидкість та селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню | 257 |
| 7.3 Дослідження процесу анодного окиснення системи ХОС | 261 |
| 7.4 Дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином з високою концентрацією натрію тіосульфату | 264 |
| 7.5 Дослідження впливу рН поглинального розчину на швидкість і селективність окиснення хемосорбованого сірководню | 271 |
| 7.6 Висновки до розділу | 274 |
| РОЗДІЛ 8. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ ОЧИЩЕННЯ РІЗНИХ БЕЗКИСНЕВИХ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ ХІНГІДРОННИМ МЕТОДОМ | 277 |
| 8.1 Очищення природного газу від сірководню | 278 |
| 8.2 Очищення піролізного газу нафтохімічного підприємства | 282 |
| 8.3 Очищення супутнього нафтового газу у дві стадії | 285 |

| | |
|--|-----|
| | 30 |
| 8.4 Очищення газу коксохімічного підприємства | 289 |
| 8.5 Очищення технологічного газу нафтопереробного заводу | 292 |
| 8.6. Очищення біогазу | 295 |
| 8.7 Техніко - економічна оцінка хінгідронного методу й висновки | 298 |
| ВИСНОВКИ | 302 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 307 |
| ДОДАТОК А. Акт від ТзОВ «Львівський експериментальний механічний завод» | 341 |
| ДОДАТОК Б. Технологічний регламент для ТзОВ «Карпатнафтохім» | 343 |
| ДОДАТОК В. Витяг з протоколу ТзОВ «Карпатнафтохім» | 344 |
| ДОДАТОК Г. Акт від ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» | 348 |
| ДОДАТОК Д. Акт від ТзОВ «Інститут «ГРХІМПРОМ» | 350 |
| ДОДАТОК Е. Акт від Національного університету «Львівська політехніка» | 352 |
| ДОДАТОК Є. Список публікацій здобувача за темою дисертації | 353 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КХЗ – коксохімічний завод;

ГПЗ - газопереробний завод;

НПЗ – нафтопереробний завод;

ДГХП - Державне гірничо-хімічне підприємство;

ХПР – хінгідронний поглинальний розчин;

ХОС – хінгідронна окисна системи;

ОВП – окисно-відновний потенціал;

ВАБШ – вертикальний абсорбер з суцільним барботажем шаром;

ГАКД – горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами;

ЦВА – циклічна вольтамперометрія;

х.с.с. - хлорид-срібний електрод порівняння;

МЕА – моноетаноламін.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Очищення безкисневих газів від сірководню є важливим і актуальним завданням для підприємств газо- і нафтопереробної, нафто- і коксохімічної та інших галузей промисловості. У результаті сіркоочищення газів отримують якісну газову сировину або паливо, уникають отруєння каталізаторів, досягають зменшення корозійної дії, збільшення часу роботи обладнання, комунікацій тощо, зменшення шкідливих викидів в атмосферу. Значення сіркоочисних процесів зростає з постійним підвищенням вимог до якості вуглеводневої сировини, чистоти довкілля, а також із збільшенням питомого об'єму перероблення сірчистих і високосірчистих нафт, газів, вугілля.

Найпоширенішим промисловим способом очищення високодебітних безкисневих газів у газо- і нафтопереробній галузях промисловості є комбінація етаноламінових методів очищення газів з методом Клауса для одержання сірки з сірководню. Основними недоліками цієї комбінації є багатостадійність та недосконалість в екологічному відношенні. Крім того, методом Клауса одержують, переважно, грудкову сірку, яка має невисокі якість і споживчу цінність. Водночас спостерігається тенденція до збільшення перероблення сірководневмісних природних, супутніх нафтових та інших газів з низькодебітних родовищ. Особливо це стосується очищення біогазів, частка яких інтенсивно зростає останні два десятиліття. Застосування комплексу вищезгаданих методів для очищення газів з низькодебітних джерел є економічно невиправданим. Через брак відповідних технологій такі гази часто використовують тільки як паливо, забруднюючи при цьому довкілля шкідливими викидами.

Тому актуальним завданням є розроблення і впровадження у виробництво нових, ефективних і гнучких процесів очищення різних видів безкисневих газів, які б забезпечували одержання високоякісної вуглеводневої сировини чи палива, мінімізували забруднення довкілля сірковмісними сполуками та за рахунок

одержання додаткових товарних продуктів очищення здешевлювали ці процеси.

У цьому аспекті значний інтерес представляє хінгідронний метод, який має низку переваг технологічного, економічного й екологічного плану та дає змогу одержувати цінну дрібнодисперсну сірку (3...5 мкм). Над розробкою методу свого часу працювали В.Т. Яворський, Я.А. Калимон, З.О. Знак, І.О. Ковальський, О.О. Лавриненко. Їхні наукові здобутки стали підґрунтям для успішного промислового застосування хінгідронного методу на Яворівському та Роздільському ДГХП „Сірка”, однак тільки для очищення від H_2S вентиляційних кисневмісних газів.

Головний недолік цього методу полягає в утворенні $Na_2S_2O_3$ як побічного продукту окиснення H_2S , що зумовлює необхідність утилізації чи знешкодження відхідних поглинальних розчинів. Досвід експлуатації хінгідронного та подібних до нього методів очищення газів від сірководню, а також попередньо виконані дослідження показали, що головну роль в утворенні побічного натрію тіосульфату відіграє кисень. Окрім того, було показано, що на селективність окиснення хемосорбованого сірководню впливає молекулярна маса та будова окисника на основі хінгідрону. Для утилізації відхідних тіосульфатних розчинів на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка» (Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б., Калимон Я.А. та ін.) розроблено новий метод, який дає змогу отримувати цінну для різних галузей промисловості полімерну модифікацію сірки. Водночас для очищення безкисневих природних та технологічних газів хінгідронний метод практично не застосовували.

На підставі вищевикладеного можна стверджувати, що розвиток теоретичних основ і технологій очищення безкисневих (природних і технологічних) газів від сірководню хінгідронними окисними системами (ХОС) є актуальним завданням, дасть змогу значно підвищити гнучкість та селективність методу, а також, за рахунок можливості одержання двох цінних модифікацій сірки – дрібнодисперсної та полімерної, його економічну ефективність.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота відповідає науковому напряму кафедри хімії і технології неорганічних речовин (ХТНР) Національного університету “Львівська політехніка” : “Дослідження процесів комплексного перероблення сірчаної та калійної сировини, відходів кольорових і рідкісних металів з розробленням екологічно чистих, ресурсощадних технологій мінеральних добрив, солей, спеціальних видів сірки, металів та їхніх сполук, металевих порошків та інших продуктів”. Вона є частиною досліджень, виконаних відповідно до держбюджетних тем: «Розробка теоретичних і технологічних основ вилучення сірководню з неокисневмісних газів хінгідронним методом» (ДБ/Хінгідрон) (номер державної реєстрації 0104U002327), «Розробка теоретичних і технологічних основ перероблення розчинів хемосорбованого сірководню у сірку» (ДБ/ХМС) (номер державної реєстрації 0106U000263), «Дослідження процесів перероблення сірковмісних матеріалів з одержанням сірки та її сполук» (номер державної реєстрації 0107U005040), «Електрохімічна регенерація поглинальних розчинів хінгідронного методу очищення газів від сірководню (номер державної реєстрації 0116U006727). Роботу виконували також у межах госпдоговорів між Національним університетом «Львівська політехніка» і ЗАТ «Лукор» (№ 6982) та ТОВ «Карпатнафтохім» (№А2019100275/35). У зазначених НДР дисертант був виконавцем, керівником чи відповідальним виконавцем.

Мета й завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у розвитку теоретичних основ і технологій очищення безкисневих (природних і технологічних) газів від сірководню хінгідронними окисними системами для збільшення їх технологічної і техніко-економічної ефективності.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- здійснити моніторинг ресурсів і складу сірководневмісних газів, які потребують очищення і можуть бути сировиною для одержання сірки чи її сполук;
- критично проаналізувати стадії хінгідронного процесу очищення газів від сірководню з огляду збільшення селективності щодо сірки та підвищення ефективності масообмінного обладнання на стадіях хемосорбції сірководню з

газів і регенерації хінгідронного поглинального розчину;

- дослідити взаємну розчинність компонентів хінгідронного поглинального розчину та його фізико-хімічні властивості в межах ефективних концентрацій інгредієнтів і на основі цього теоретично обґрунтувати вибір масообмінної апаратури для процесу очищення газів;

- дослідити вплив умов приготування хінгідронної окисної системи (ХОС), як базової для приготування хінгідронного поглинального розчину (ХПР) для очищення безкисневих газів від H_2S , на її основні фізико-хімічні та окисно-відновні властивості;

- експериментально вивчити рівновагу в системі сірководень - хінгідронний поглинальний розчин;

- розробити математичну модель процесу хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином на стадії очищення газу;

- експериментально дослідити хемосорбцію сірководню з безкисневих газів хінгідронним поглинальним розчином у різних типах масообмінних апаратів та вплив газоподібних домішок, які містяться у цих газах, на їх очищення;

- розробити математичну модель процесу хемосорбції кисню з повітря хінгідронним поглинальним розчином на стадії його регенерації;

- експериментально дослідити вплив різних факторів на хемосорбцію кисню з повітря хінгідронним поглинальним розчином у різних типах масообмінних апаратів та вплив домішок, які містяться у безкисневих вуглеводневих газах, на регенерацію поглинального розчину;

- дослідити процеси електрохімічної регенерації ХПР;

- розробити варіанти технологічних схем очищення газів від сірководню з одержанням наперед заданого продукту – дрібнодисперсної сірки чи тіосульфатного розчину – сировини для одержання полімерної модифікації сірки; на підставі розрахунків основних техніко-економічних показників розроблених технологій оцінити їх ефективність.

Об'єкт дослідження: рідинно-фазні окисні процеси очищення безкисневих (природних та технологічних) газів від H_2S хінгідронними

окисними системами.

Предмет дослідження: хемосорбція сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином; хемосорбція кисню з повітря хінгідронним поглинальним розчином; закономірності одержання хінгідронних окисних систем; електрохімічна регенерація хінгідронних окисних систем; масообмінна апаратура для системи газ-рідина; фізико-хімічні закономірності й математичні залежності, які описують процеси хемосорбції газів; вплив технологічних параметрів на ефективність і селективність зазначених процесів.

Методи дослідження. Концентрацію H_2S в газах визначали за стандартними методиками об'ємного титрометричного аналізу (йодометрія). Вміст розчиненого O_2 у карбонатному розчині визначали методом Вінклера та киснеміром EZODO 7031. Вміст інгредієнтів у ХПР визначали потенціометричними методами (кислотно-основного та окисно-відновного титрування). Густина та в'язкість розчинів визначали ареометричним та віскозиметричним методами. Значення рН та окисно-відновного потенціалу (ОВП) досліджуваних систем визначали методом потенціометрії. Зміни властивостей хінгідронних окисних систем вивчали методами лінійної та циклічної вольтамперометрії (ЦВА), IR- та UV-viz спектроскопії.

Морфологію одержаних зразків сірки вивчали методами скануючої електронної мікроскопії SEM.

Для створення теоретичних математичних моделей досліджуваних процесів використовували аналітичні, чисельні та аналогові методи моделювання. Розроблені математичні моделі та технології очищення газів від сірководню було перевірено експериментально на укрупнених лабораторних установках з використанням фізичних моделей головних апаратів.

Обробку результатів експериментальних досліджень здійснювали за допомогою програм Microsoft Office 16 Excel та STATISTICA 8.

Наукова новизна одержаних результатів. Одержано такі основні наукові результати:

- розширено знання про фізико-хімічні властивості ХПР за підвищених

концентрацій компонентів, які стали основою для обґрунтування вибору і розрахунків раціонального масообмінного обладнання процесів хемосорбції H_2S з безкисневих газів і O_2 з повітря цими розчинами;

- розширено знання про властивості та механізм формування ХОС залежно від часу експозиції та складу карбонатних і карбонатно-тіосульфатних розчинів хінгідрону, на підставі чого запропоновано вдосконалену методику її приготування для збільшення ефективності очищення газів і селективності цілеспрямованого окиснення хемосорбованого H_2S до S чи $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

- вперше встановлено закономірності фазової рівноваги в системі сірководень – хінгідронний поглинальний розчин, на підставі чого виведено математичну залежність рівноважного парціального тиску сірководню від складу хінгідронного поглинального розчину та розроблено технологічні засади двохстадійного очищення газів від сірководню хінгідронним методом;

- розроблено та експериментально перевірено математичну модель розрахунку процесу хемосорбції H_2S з безкисневих газів ХПП у барботажному апараті, що враховує такі фактори, як тиск газу, початкову концентрацію натрію карбонату та ступінь насичення поглинального розчину сірководнем;

- розроблено математичну модель розрахунку процесу хемосорбції O_2 з повітря під час регенерації хінгідронного поглинального розчину та встановлено кінетичні параметри цього процесу в абсорбері з суцільним барботажем шаром, що дало змогу аргументувати вибір масообмінного обладнання для здійснення регенерації хінгідронного поглинального розчину киснем повітря;

- набули подальшого розвитку знання про закономірності масообмінних процесів у горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД), зокрема, хемосорбції сірководню з безкисневих газів під час їх очищення та хемосорбції кисню на стадії регенерації хінгідронного поглинального розчину;

- вперше вивчено вплив компонентів безкисневих газів на їхнє очищення від H_2S хінгідронним поглинальним розчином та його регенерацію, що дало змогу практично уніфікувати технологічні схеми очищення різних природних і

технологічних газів;

- вперше встановлені закономірності впливу складу карбонатного розчину хінгідрону та технологічних параметрів на електрохімічну регенерацію ХПР.

Одержані нові наукові дані склали теоретичні засади для визначення раціональних параметрів окремих стадій і створення нових технологічних процесів очищення безкисневих газів від H_2S хінгідронним методом.

Новизна результатів, одержаних під час виконання роботи, підтверджена 5-ма патентами України на винаходи і корисні моделі.

Практичне значення одержаних результатів. У результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень розроблено низку технологічних процесів для очищення безкисневих (природних і технологічних) газів від сірководню хінгідронним методом, особливістю яких є здійснення процесів за атмосферного чи підвищеного тиску, стадійність (одно- чи двостадійне), хімічна чи електрохімічна регенерація розчинів, цілеспрямоване одержання сірки чи тіосульфатного розчину. Для розробки цих процесів здійснено аналіз ресурсів сірководневмісних газів у різних галузях промисловості та сільського господарства, які можуть слугувати сировиною для одержання сірки чи її сполук. До таких газів, зокрема, належали:

- природний газ Локачинського родовища (с. Локачі Волинської обл.);
- супутній нафтовий газ родовища «Прорва» (республіка Казахстан);
- регенераційний газ МЕА установок ПАТ «Алчевський КХЗ»;
- вуглеводневий газ ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» (м. Надвірна Івано-Франківської обл.);
- піролізний газ ТзОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш Івано-Франківської обл.);
- біогаз ТОВ «Гудвеллі Україна» (с. Копанки Івано-Франківської обл.).

Низка описаних технологій запропонована для промислового впровадження, що підтверджено відповідними документами:

- технологія очищення піролізного газу олефінового виробництва ТзОВ «Карпатнафтохім» від сірководню хінгідронним методом (Витяг з протоколу засідання Технічної ради ТзОВ «Карпатнафтохім»);

- технологія очищення вуглеводневого газу установки сповільненого коксування від сірководню хінгідронним методом продуктивністю 2000 $\text{nm}^3/\text{год}$ (акти про впровадження від ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття», м. Надвірна та ТЗОВ «Інститут ГІРХІМПРОМ», м. Львів).

Теоретичні та технологічні положення, закономірності тощо, наведені в дисертації, використовують у навчальному процесі, у лекційних курсах та в лабораторних практикумах дисциплін «Технологія неорганічних речовин. Ч.1», «Теоретичні основи електрохімії» та «Теоретичні основи технології неорганічних речовин» (акт про впровадження/використання від Національного університету «Львівська політехніка»).

Особистий внесок здобувача. У представлених результатах здобувачу належить вирішальна роль у виборі наукового напрямку досліджень та теми дисертації, постановці мети, завдань досліджень і забезпеченні їх виконання, виборі методів досліджень, розробленні наукових концепцій та їх перевірці, математичному обробленні, узагальненні та інтерпретації наукових положень. Принципові положення, що винесені на захист, та висновки до роботи, сформульовані здобувачем особисто. У колективних публікаціях внесок автора є доміантним.

Вважаю своїм обов'язком цю роботу присвятити пам'яті мого наукового керівника (кандидатської дисертації) та першого наукового консультанта роботи Заслуженого діяча науки і техніки України, завідувача кафедри ХТНР, д.т.н., професора В.Т. Яворського (1937-2016).

Висловлюю подяку науковому консультанту (з 2020 р.), завідувачу кафедри ХТНР, д.т.н., професору З.О. Знаку за всебічну допомогу під час роботи над дисертацією.

Окрему подяку висловлюю професору кафедри ХТНР, д.т.н., професору Я.А. Калимону за допомогу та підтримку на шляху мого наукового становлення.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення й результати дисертаційної роботи доповідались і були обговорені на традиційних конференціях з технології неорганічних речовин: міжнародній науково-

практичній конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин” (м. Черкаси, 2004 р.); III українській науково-технічній конференції з міжнародною участю “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин” (м. Дніпропетровськ, 2006 р.); IV українській науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (м. Харків, 2010 р.); VI міжнародній науково-технічній конференції «Енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (м. Одеса, 2013 р.); VII міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); а також на III, IV, VI, VII, VIII, IX і X Міжнародних науково-технічних конференціях «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2004, 2007, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020 рр.); міжнародній науково-технічній конференції “Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів”, (м. Дніпропетровськ, 2005); XVI міжнародній науково-практичній конференції «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов» (м. Харків - с. Щелкіно, 2008 р.); XII, XIII, XIV, XV і XVI наукових конференціях «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017 рр.); міжнародній науково-практичній конференції «Сучасний університет: перспективи розвитку» (м. Черкаси, 2010 р.); VII і VIII Українських з’їздах з електрохімії (м. Харків, 2015 р., Львів, 2018 р.); міжнародній конференції EastWest Chemistry conference (м. Львів, 2018 р.); 1, 2 і 3 міжнародних наукових конференціях «Chemical technology and engineering» (м. Львів, 2017, 2019, 2021 рр.); II, III і IV Міжнародних науково-технічних конференціях «Сучасні технології переробки паливних копалин» (м. Харків, 2019, 2020, 2021 рр.); 4, 5 і 6-му Міжнародних конгресах «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2016, 2018, 2020 рр.); XXII Міжнародній науково-практичній конференції

«Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ, 2021 р.).
Пленарна доповідь за темою докторської дисертаційної роботи на VIII Міжнародній науково-технічній конференції "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження" (м. Львів, 2021 р.) серед учасників одержала схвальні відгуки, а оргкомітетом конференції відзначено актуальність роботи, її наукову і практичну цінність.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел інформації (303 найменування) та додатків. Матеріали основної частини викладені на 257 сторінках, містять 47 рисунків і 46 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 365 сторінок.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1.1 Сірка та сірководневі гази

Сірка є одним з основних видів хімічної сировини, які мають стратегічне значення для економіки будь-якої країни світу. Така важливість сірки вагомо пов'язана із забезпеченням людства продовольством. Постійне зростання населення Землі та обмеження посівних площ зумовлюють необхідність інтенсифікації сільського господарства, яка у значній мірі залежить від внесення у ґрунти мінеральних й органічних добрив та засобів захисту рослин. Потреби внесення в ґрунти добрив із вмістом таких елементів як Сірка, Кальцій і Магній є значними, тому їх, поряд з макроелементами - Азотом, Фосфором і Калієм, відносять до основних поживних елементів для рослин [1-3].

1.1.1. Виробництво сірки у світі

Світова сірчана промисловість умовно поділена на одержання сірки з піритів і її природних родовищ та з газів (природний газ, гази нафтопереробки тощо). На сьогодні потреби в сірці і сірковмісних продуктах на 88...90% задовольняються за рахунок газової (попутної) сірки. Причиною цьому є те, що у процесі переробки сировинних ресурсів органічної й неорганічної природи сполуки Сірки, які часто є шкідливими домішками в цій сировині, переходять у сірчистий газ SO_2 і/або сірководень H_2S з утворенням небезпечних промислових викидів. Процеси утилізації Сірки цих викидів часто є технологічно необхідними, мають величезне екологічне значення й можуть повністю задовольнити потреби в сірковмісних продуктах. Виникає така тенденція, що не тільки сірку, але й інші сірковмісні продукти (сульфатну кислоту, сульфати, сульфіді тощо) будуть одержувати виключно як побічні продукти в процесах сіркоочищення газів.

На підвищення ролі газової сірки, яку одержують під час сіркоочищення природних газів, газів нафтопереробки та нафто- і коксохімії, металургійних та

інших підприємств, впливають щораз жорсткіші нормативи викидів SO_2 і H_2S в атмосферу. Як результат, світові обсяги виробництва сірки, сульфатної кислоти та інших сірковмісних продуктів (62 млн. т в 2014 р.) на більше ніж 62% забезпечувались процесами перероблення нафти і природного газу, близько 29% – процесами очищення відхідних газів підприємств кольорової металургії та коксових газів, до 7 % - під час перероблення піритів і до 2 % – природних сірчаних руд [4]. За даними Creon Chemicals, світове виробництво сірки у 2018 р. складало 65,8 млн. т, з яких 29,9 млн.т було одержано з нафти і 34,0 млн. т з газу, а 1,9 млн. т – з інших джерел [5].

1.1.2 Промислові джерела газової сірки

Серед різних видів сировини для виробництва газової (попутної) сірки особливе місце займають вуглеводневі природні та супутні гази, гази нафтопереробки та коксохімії [6]. Такі гази часто використовують як паливо, згідно з вимогами у них має бути відсутній/обмежений вміст кисню, що дає можливість їх в подальшому класифікувати як безкисневі. На підприємствах з виробництва природної сірки, віскозних волокон тощо також утворюються сірководневмісні гази, які є вентиляційними, і їх відносять до кисневмісних. Кисневмісні гази на сьогодні втратили своє значення як джерело газової сірки.

Природні гази добувають із газових родовищ. У більшості природних газів основним компонентом є метан - 93,0...98,8 % мас. Вміст гомологів метану порівняно невеликий: етану - 0,1...8,0 % мас., пропану - 0,1...3,0 % мас., бутану та важчих компонентів - частки відсотка. Крім вуглеводнів, до складу природного газу також часто входить незначна кількість N_2 , He, Ar, а також H_2S . Вміст H_2S в газах різних родовищ світу є різним. У деяких родовищах його практично немає, в інших - вміст дуже високий. Простежується закономірність зростання вмісту H_2S в природних газах з ростом глибини їх залягання [7,8]. Так, наприклад, природний газ Ширяєвського родовища (Російська Федерація, глибина 4000 м) містить 20% H_2S ; родовища Пені-Вуде (штат Міссісіпі США, глибина 6782 м) – 27% H_2S . Ця закономірність простежена на базі аналізу більше ніж 100 родовищ

газу на різних континентах і, в принципі, підтверджує теорію про те, що на глибині близько 20 км від поверхні Землі знаходиться пояс з розплаву сірки і сульфідів металів [7]. Так як видобуток природного газу нарощується в основному за рахунок освоєння глибинних газонесних горизонтів 4...8 тис. м, то, відповідно, ресурс сірководню в газах прогресивно зростає, тому й зростає об'єм видобутої газової сірки.

Супутні нафтові гази (СНГ) добувають разом з нафтою. Ці гази розчинені в нафті й виділяються з неї при її виході на поверхню. Склад СНГ відрізняється від складу природних газів [9]. Вміст етану та важчих компонентів у ньому набагато вищий і може досягати в сумі 50 % мас. До складу нафтових газів входять насичені й ненасичені вуглеводні $C_1...C_4$, а також важчі компоненти C_{5+} .

Для виробництва широкого асортименту нафтопродуктів різноманітного призначення застосовують первинні й вторинні методи переробки нафти. Під час вторинних процесів деструктивної переробки нафти та очищення нафтопродуктів збільшується глибина переробки нафти [6]. Під час знесірчення нафти і нафтопродуктів шляхом, наприклад, гідроочищення, слабші, порівняно з зв'язком С-С, зв'язки С-S, С-O і С-N у молекулах нафтопродуктів розпадаються й у газову фазу виділяються H_2S , H_2O і NH_3 , відповідно. Для різних типів нафтової сировини глибина очищення її від сірчистих сполук повинна бути різною. Так, вміст сірки в широкій бензиновій фракції 85...180°C перед каталітичним риформінгом не повинен перевищувати 0,0001, в реактивних паливах - 0,05...0,1, а в дизельних паливах - 0,2 % мас. [6].

У процесі коксування кам'яного вугілля (нагрівання без доступу повітря за температури 1000К і більше) одержують цінні продукти: кокс, коксовий газ, кам'яновугільну смолу, сирий бензол, надсмольну воду і солі амонію. У результаті розкладу органічної маси вугілля виділяються газо- і пароподібні речовини, суміш яких є прямим коксовим газом. Склад і вихід коксового газу, а також кількість і характер сполук сірки в коксовому газі залежить від умов режиму коксування і якості вугілля. Коксівне вугілля з Донецького басейну містить – 2...3%, з США та Австралії 0,5...0,6%, а "Краснодонвугілля" з РФ –

до 4% сірки [10-12]. У процесі коксування в коксовий газ переходить від 20 до 35% загальної сірки у вугіллі. Основним компонентом сірчистих сполук коксового газу є сірководень (близько 95% від загальної сірки в газі). Решта – різні органічні сполуки (сірковуглець CS_2 , сірководень вуглецю COS , меркаптани або тіоспирти RSH , тіофен C_4H_4S і його гомологи тощо)[11].

У світовій економіці вже сьогодні відбуваються зміни, направлені на її декарбонізацію. Цьому сприяють глобальні домовленості щодо захисту клімату - Паризька кліматична угода, а також регіональне та національне законодавство - таке як Green Deal у ЄС. Згідно з прогнозом трансформації глобального енергетичного балансу до 2050 р. від інформаційної агенції Bloomberg New Energy Finance, частка відновлювальної енергії в споживанні людства досягне 69%, в тому числі енергії з сонця та вітру - 56%. А частка викопних палив буде плавно знижуватись від понад 60% у 2010 р. аж до 24% у 2050 р. Очевидно, що ці зміни призведуть до різкого скорочення використання цих невідновлюваних джерел палива і, відповідно, забруднення атмосфери, однак не до занепаду газовидобувної, нафтопереробної чи коксохімічної галузей промисловості. Альтернативи безлічі хімічних речовин і продуктів, які одержуються з нафти, газу і вугілля, та без яких не можна уявити життя людства, немає.

1.2 Аналіз та перспективи виробництва й застосування сірки в Україні.

1.2.1. Аналіз виробництва й застосування сірки

Світовий ринок сірки, в цілому, є профіцитним, тобто пропозиція сірки перевищує попит (на 5...6 млн. т) [4, 5, 13-15]. Причиною цього є складність регулювання цього ринку, так як газова сірка є додатковим (супутнім) продуктом й обсяги її одержання повністю залежать від кон'юнктури на ринку нафти і газу. Найбільшими виробниками сірки на сьогодні є країни Близького Сходу (ОАЕ, Саудівська Аравія і Іран), Євразії (Росія, Казахстан), Східної Азії (Китай, Японія) та Північної Америки (США, Канада), які мають розвинуту нафтогазовидобувну й переробну промисловість. Такі країни як США, Китай, Росія, Марокко, Туніс,

Індія й Бразилія є основними споживачами сірки (у формі кислоти) для виробництва мінеральних добрив.

Україна в 90-х роках ХХ ст. була одним із вагомих виробників сірки у світі. Виробництво сірки здійснювалось в основному на базі Прикарпатських сірчаних руд, а також сірководневмісних газів нафтопереробних підприємств, коксохімії та інших. Однак закриття виробництв природної сірки через нерентабельність та різке зниження виробництва фосфатних добрив, видобування та перероблення газу, нафти та вугілля за останні роки зробило значний негативний вплив на обсяги виробництва сірки в Україні [2, 3, 16].

На початку 2006 р. було виведено з експлуатації установку підземної виплавки сірки у Державному гірничо-хімічному підприємстві (ДГХП) «Сірка» (м. Яворів Львівської обл.) І хоча запаси природних сірчаних руд, придатних для виробництва природної сірки, є ще досить великі (понад 200 млн. т) [2,17], з того часу добування й виробництво природної сірки в Україні було повністю припинено. Починаючи з 2004 р., частка газової сірки в загальному виробництві стала домінантною (71,2% з загального виробництва 128,6 тис. т сірки). Практично, вже більше десятиліття основне навантаження з виробництва сірки в Україні несуть тільки нафтопереробні (НПЗ) та коксохімічні заводи (КХЗ).

Газопереробна галузь промисловості України представлена 7 газопереробними заводами (ГПЗ), серед яких найпотужнішим є Шебелинський. На відміну від Росії чи Казахстану, де основну кількість газової сірки одержують під час очищення природних газів, більшість українських газових родовищ не містять H_2S . Тому в Україні газовидобувна й переробна галузь промисловості не вносить вагомий вклад у виробництво газової сірки чи H_2SO_4 . Однак ситуація може змінитись у зв'язку з залученням в експлуатацію родовищ газу і нафти в шельфовій зоні Чорного та Азовського морів [18] та широким розвитком технологій відновлюваних газів, а саме біогазу і біометану [19-21].

В Україні потужності з переробки нафти є на 6 великих нафтопереробних заводах (НПЗ). Однак ~80% потужності, яка складає дещо більше 50 млн. т нафти в рік, простоює через недосконалість технологій і низький рівень глибини її

переробляння (~66%). Основні обсяги переробки нафти забезпечує тільки Кременчуцький НПЗ [22]. У 2002...2004 рр. нами було проаналізовано дані про склад вуглеводневих газів на деяких НПЗ України (табл. 1.1) та роботу діючих сіркоочисних установок [23]. Було встановлено, що гази різних процесів нафтопереробки відрізняються за вмістом вуглеводнів, H_2S та інших сполук.

Таблиця 1.1 - Вміст основних компонентів вуглеводневих газів

| Компоненти газів НПЗ, % об. | | | | | | | | | | |
|---|-------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|--------|
| H_2S | H_2 | CH_4 | C_2H_4 | C_2H_6 | C_3H_6 | C_3H_8 | C_4H_6 | C_4H_8 | $C_5 i >$ | CO_2 |
| Газ коксової установки, Надвірнянський НПЗ | | | | | | | | | | |
| 0,31 | 8,4 | 49,7 | 18,2 | - | 12,9 | - | - | 4,2 | 4,0 | - |
| Газ установки каталітичного крекінгу, Кременчуцький НПЗ | | | | | | | | | | |
| 11,85 | 17,32 | 27,39 | 13,38 | 10,36 | 7,10 | 1,10 | - | 1,18 | 0,27 | 1,37 |
| Газ установки сіркоочищення, Кременчуцький НПЗ | | | | | | | | | | |
| 7,12 | 25,46 | 22,32 | 7,75 | 11,35 | 4,16 | 9,27 | - | 0,76 | 0,8 | 0,75 |
| Газ установки гідроочищення гасо-газойлевої фракції, Одеський НПЗ | | | | | | | | | | |
| 0,2 | 74,0 | 22,0 | 2,6 | - | 0,6 | - | 0,3 | - | 0,1 | - |

Сіркоочисні установки наявні тільки на тих підприємствах, на яких обсяги перероблення нафти і, відповідно, одержаних сірководневих газів є великі або було проведено їх модернізацію (Лисичанський, Кременчуцький та Одеський НПЗ). Сірководневмісний вуглеводневий газ одержують в основному під час процесів гідроочищення дизельного палива. Очищення газів від сірководню здійснюють виключно етаноламіновими методами, а переробляння його в сірку - методом Клауса.

Через застарілість технологій та низький рівень глибини перероблення нафти і, відповідно, низький дебет сірководневмісного газу на інших українських НПЗ комплекс технологій МЕА-Клаус не застосовують. Наприклад, на ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» (Надвірнянський НПЗ, Івано-Франківська обл.) сірководневмісний газ одержують на установці сповільненого коксування потужністю 300 тис. т /рік коксу. Дебет газу є невисоким (35...40 тис.м³/добу коксового газу з вмістом H_2S до 0,31% об.) і для зменшення вмісту H_2S його «розбавляють» чистим природним газом і використовують як паливний у печах коксування. Розрахунки показують, що застосування технологій очищення газів з утилізацією H_2S дали б змогу не забруднювати довкілля сірчистим газом, а

одержувати більше 3,7 тис. т/рік сірки.

Низький дебіт сірководню та неможливість забезпечення автотермічності процесу Клауса змусили відмовитись від установок комплексу МЕА–Клаус і на нафтохімічних підприємствах України. Так, на ТОВ «Карпатнафтохім» (Івано-Франківська обл.) через поступове залучення у виробництво вуглеводневої сировини з меншим вмістом сірки та відповідне зменшення вмісту H_2S в піролізному газі (газі піролізу рідких і газоподібних вуглеводнів) зумовили відмову підприємства від комплексу МЕА- Клауса через нерентабельність.

Коксохімічна галузь промисловості України представлена 13 підприємствами. Загальну потужність коксохімічних заводів (КХЗ) України оцінюють у ~28 млн. т коксу на рік. Галузь залежна від поставок сировини : вугілля, що коксується, його дефіцитом, а також від змін на ринку металу, що регулює завантаження потужностей. Середня завантаженість КХЗ - 60...70%.

Сіркоочисні установки побудовані на 9 підприємствах. На «Азовсталь», «Дніпрококс» та «Запоріжкокс» використовують арсено-содовий метод очищення коксового газу з виробництвом газової сірки, на «Євраз Южкокс» – моноетаноламінове (МЕА), а на всіх інших - вакуум-карбонатне очищення газу з методом мокрого каталізу для виробництва H_2SO_4 з H_2S . Масове співвідношення потужностей підприємств за сіркою і H_2SO_4 (у перерах. на S) у середньому рівне 1:3. Основну частину одержаної H_2SO_4 КХЗ використовують для власних потреб. На інших підприємствах, сумарна частка від загальної потужності з виробництва коксу яких становить ~12 %, не здійснюють очищення коксового газу від H_2S . Неочищений коксовий газ використовують як паливо, відповідно забруднюючи довкілля – сірчистим газом SO_2 .

В Україні, як і у світі, більше ніж 80% усієї сірки використовують для виробництва H_2SO_4 , яку в основному споживають підприємства з виробництва титану(IV) оксиду, збагачення уранових руд, вибухівки, мінеральних добрив, пестицидів, фармацевтичних препаратів. Ще одним вагомим споживачем кислоти є КХЗ. Так, на Авдіївському КХЗ виробляють 1,5 тис. т/рік кислоти, а її споживання - близько 4 тис. т. "Запоріжкокс" не має власного виробництва

кислоти, а його річні потреби становлять 12 тис. т [14]. За останні роки майже в 10 раз зменшилось виробництво кислоти на КХЗ через втрату заводів на непідконтрольних Україні територіях Донбасу, а також через використання для коксування вугілля з меншим вмістом сірки.

Динаміка виробництва основних промислових продуктів, які пов'язані з одержанням і споживанням сірки (кокс, дизельне паливо і сульфатна кислота) в Україні у 2003...2018 рр. [3, 26], а також розрахункові дані за виробництвом і споживанням сірки, представлені у табл. 1.2.

Для розрахунку виробництва сірки на НПЗ і КХЗ та споживання сірки для виробництва H_2SO_4 приймали такі середні показники виробництв: вихід дизпалива під час перероблення нафти $\sim 35\%$, вміст сірки в дизпаливі $\sim 0,8\%$, вихід коксу з вугілля $\sim 70\%$, середній вміст сірки у вугіллі $\sim 2\%$, у H_2S коксового газу з вугілля переходить $\sim 30\%$ сірки. Умовно також прийняли, що у сірку перетворюють 100% сірководню коксового газу, 10% обсягу всієї одержаної H_2SO_4 є побічним продуктом, вихід кислоти з сірки - 100% .

Аналіз даних табл. 1.2 дає підстави стверджувати, що в Україні відбувається стійка тенденція до зниження перероблення вугілля й, особливо, нафти, а, отже, і виробництва сірки. Очевидно, що сумарне виробництво сірки на НПЗ і КХЗ України (за розрахунковими даними) не може покрити потреби в ній основного споживача - виробництв H_2SO_4 . Виробництво кислоти з 2014 р. впало майже у 2 рази, а тепер дещо підвищується. Очевидно, що цьому росту сприяло спеціальне розслідування (з 01.07.12 р. до 30.07.17 р.) Міжвідомчої комісії з міжнародної торгівлі (МКМТ) і введення квот на імпорт H_2SO_4 . Розслідування показало, що у 2012/13 рр. імпорт кислоти становив 13,1 тис. т, в 2014/15 рр. – 25,3, а в 2015/16 рр. - вже 67,5 тис. т. [24, 27]. Для підтримки українських виробників МКМТ ввела квоту на імпорт кислоти та олеуму з Білорусі 30.8 тис. т, з РФ – 8.6 тис. т та інших країн 4.3 тис. т. з подальшим зростанням після 2019 р. Бажано, щоб ці заходи сприяли саме власному виробництву сірки, а не тільки її імпорту як сировини для виробництва H_2SO_4 .

Таблиця 1.2 - Динаміка виробництва основних промислових продуктів, які пов'язані з одержанням і споживанням сірки

| № | Промислова продукція | Роки | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 2003 | 2005 | 2007 | 2009 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015* | 2016* | 2017* | 2018* |
| 1. | Кокс та напівкокс з вугілля кам'яного, млн. т [5] | 20,8 | 18,9 | 20,6 | 17,4 | 18,9 | 17,6 | 13,9 | 11,6 | 12,7 | 10,1 | 10,8 |
| | Сірка з вугілля, тис. т | 178,3 | 162,0 | 176,6 | 149,1 | 162,0 | 150,9 | 119,1 | 99,4 | 108,8 | 86,6 | 92,5 |
| 2. | Паливо дизельне для транспорту автомобільного і залізничного, тис. т [5] | 6325 | 5290 | 4147 | 3903 | 1372 | 999 | 760 | - | - | - | - |
| | Сірка з нафти, тис. т | 50,6 | 42,3 | 33,2 | 31,2 | 11,0 | 8,0 | 6,1 | - | - | - | - |
| 3. | Кислота сульфатна, тис. т [5] | 1133 | 1606 | 1657 | 890 | 948 | 906 | 557 | 525 | 524 | 538 | 676 |
| | Сірка для H ₂ SO ₄ , тис. т | 333,0 | 472,0 | 487,0 | 261,6 | 278,6 | 266,1 | 163,7 | 154,3 | 154,0 | 158,1 | 198,7 |

*- відомості з виробництва палива дизельного та бензину моторного з 2015р і дотепер є конфіденційними [5].

Отже, аналіз ринку сірки, а також H_2SO_4 , показує певну стагнацію галузі. Можна виділити три основні проблеми виробництва газової сірки в Україні : надлишок пропозицій недорогої газової сірки й сульфатної кислоти на сусідніх ринках, нерентабельність наявних технологій сіркоочищення й незначні обсяги застосування спеціальних сортів сірки в Україні. Основним варіантом збільшення виробництва газової сірки в Україні є використання зарубіжного досвіду, який полягає у розширенні областей застосування спеціальних сортів сірки, що сприятиме застосуванню нових, технологічно простих та ефективних технологій очищення газів від сірководню. Так як усі процеси газоочищення газів, в т.ч. і від H_2S , є затратними, то використання новітніх сіркоочисних технологій дасть змогу значно покращити рентабельність установок, зменшити енергоємність, збільшити екологічність тощо. А одержання цінних продуктів - спеціальних сортів сірки в процесах очищення газів дасть змогу значно покращити економіку процесів, із затратних перевести в прибуткові.

1.2.2 Товарні види сірки та перспективні області її застосування

Спектр застосування сірки є надзвичайно широкий. Крім виробництва H_2SO_4 , сірку безпосередньо використовують також у хімічній, целюлозо-паперовій, шинній і гумотехнічній галузях промисловості, сільському господарстві, будівництві, фармацевтиці, військово-промислового комплексу.

У світовій практиці розрізняють 4 товарні види сірки : рідку, грудкову, гранульовану та мелену - і сірку спеціальних видів : напівпровідникову, медичну, колоїдну (дрібнодисперсну), полімерну (нерозчинну) [2, 28]. В Україні згідно з ДСТУ 2181-93 «Сірка технічна. Технічні умови» (ГОСТ 127.1-93) розрізняють сірку рідку і грудкову сортів 9920, 9950, 9990, 9995 і 9998.

Три перші товарні види сірки є основними у забезпеченні виробництв сульфатної кислоти. Рідка сірка є первинною формою, у такому агрегатному стані її одержують за методом Клауса, а всі інші товарні форми є похідними від неї. Так як температура кристалізації сірки рівна $119,9...112,8$ °C, то її транспортування й зберігання в рідкому стані вимагає постійного підігріву.

Грудкову сірку одержують з рідкої шляхом її кристалізації й наступного подрібнення. За агрегатним станом це грудки різної форми і дуже широкого гранулометричного складу – від пилу до кусків 200 мм і більше. Основною перевагою цього товарного виду є простота одержання. Гранульована сірка (у формі гранул, лусок, пластинок з переважним розміром у межах 1...10 мм) має ряд істотних переваг. Незважаючи на необхідність застосування спеціальних технологій гранулювання, цей продукт технологічно зручний для зберігання, транспортування й застосування. Під час його виробництва, зберігання й перевезення практично відсутні втрати та не знижується якість.

Мелена сірка – це продукт, який одержують при перемелюванні грудкової сірки у спеціальних млинах. Цей процес вимагає попередньої підготовки сировини, так як грудкова сірка містить ряд алотропних модифікацій, які характеризуються різними фізико-хімічними властивостями, в т.ч. здатністю до мелення. Для покращення мелення застосовують різні добавки і його здійснюють в інертній атмосфері димових газів із вмістом більше 11% CO₂. Дрібнопомелена (дрібнодисперсна) сірка має розмір частинок 50...70 мкм [1]. У цілому процес подрібнення грудкової сірки є дороговартісним, енергоємним, низькопродуктивним процесом, тому препарати меленої сірки є більш як удесятеро дорожчі за грудкову.

Незважаючи на складність і дорожнечу процесу, нові властивості сірки у дрібнодисперсному (меленому) стані окреслили переваги цієї форми й значно розширили області її застосування. Встановлено, що ефективність дії такої сірки зростає із зменшенням розмірів її частинок, а збільшення тонини помолу до 5 мкм різко збільшує її змочуваність. Товарний вид - мелена сірка - став основою для виготовлення таких спеціальних препаратів: змочувальний порошок для сільського господарства, дрібнодисперсний порошок для шинної й гумотехнічної промисловості та дрібнодисперсний порошок з модифікуючими добавками для одержання сіркобетону й сіркоасфальтобетону в будівництві.

Дрібнодисперсний порошок сірки у вигляді суспензій для обприскування використовують як фунгіцид для боротьби з хворобами рослин. Промисловість

для цих цілей випускає такі препарати, як «Сірка, 80% змочуючий порошок» ТУ 113-04-327-90 і «Сірка, колоїдна паста» ТУ 113-04-322-90. Сільське господарство, крім споживання сірки у вигляді сульфатної кислоти для виробництва мінеральних добрив, є також безпосереднім споживачем сірки як добрива або гранульованих мінеральних добрив з сірчаним покриттям [29].

Очевидно, що мінімальні потреби сільського господарства в сірці практично не задовольняються. Власне виробництво сірки у дрібнодисперсній формі (сірки сублімованої, осадженої та колоїдної), яку саме в такому стані використовують у сільському господарстві, у 2013 р. склало лише 4,4 тис. т [26], що майже в 100 разів менше обґрунтованих потреб [2].

У будівельній індустрії дуже перспективними є сіркобітумне в'язуче для дорожнього будівництва та сіркоцемент для одержання стійких сіркобетонів [30]. Будматеріали з додаванням модифікованої сірки мають високі характеристики міцності, підвищеної зносо-, корозійно- і хімічної стійкості, низьку водопроникність, високу стійкість до різких перепадів температур, а крім того, вони екологічно безпечні [31].

Дрібнодисперсну сірку використовують також як вулканізуючий агент для виробництва автомобільних шин, однак для одержання високоякісних шин краще застосовувати інший спеціальний сорт сірки - полімерну. Полімерна сірка, порівняно з ромбічною, рівномірніше розподіляється в масі каучукової композиції, не мігрує на поверхню гумового виробу. Це дає змогу спростити технологічний процес і покращити якість багатошарових гумотехнічних виробів [32]. Полімерну сірку використовують також у технологіях захисту від іонізуючого випромінювання, для очищення стічних вод від іонів важких металів, зокрема ртуті, для одержання вищезгаданих сіркобетонів тощо. Так, у модифікованій сірці для одержання сіркобетонів повинно міститись від 8 до 15% полімерної (нерозчинної) сірки.

Собівартість полімерної сірки, яку одержують, переважно, при різкому охолодженні її розтопу або пари, є високою, через необхідність застосування операцій екстракції сірки та втрат при цьому екстрагента [33]. Виробництво

полімерної сірки в Україні практично відсутнє, хоча потреба в ній є досить значною. Основні українські виробники шин (ПрАТ «Росава» і ПАТ «Дніпрошина») попит на полімерну сірку задовольняють за рахунок імпорту популярних торгових марок, таких як Crystex, Polsinex тощо.

На кафедрі хімії і технології неорганічних речовин (ХТНР) Національного університету „Львівська політехніка” розроблено нову, перспективну технологію полімерної сірки. Вона має ряд значних переваг над промисловими й базується на використанні як сировини розчинів натрію тіосульфату, який є відходом багатьох виробництв, зокрема в коксохімічній промисловості [33, 34]. Важливою перевагою розробленої технології є відсутність стадії екстракції, так як утворений продукт є необхідного хімічного складу [1]. Більше про цю технологію полімерної сірки розглянемо у підрозділі 1.5.

1.2.3 Перспективи виробництва газової сірки

Сучасний стан виробництва сірки в Україні дає змогу робити стримані прогнози щодо зростання об'ємів виробництва газової сірки в Україні. Однак залучення у переробку сірчистих та високосірчистих нафт і газу та необхідність їх очищення, ненасичення ринку сірки спеціальних видів вітчизняними виробниками, розвиток перспективних напрямків застосування сірки вказують на те, що введення в експлуатацію нових установок з очищення сірководневмісних газів на ГПЗ, НПЗ та КХЗ України з отриманням цінних спеціальних сортів сірки вже зараз є найдоцільнішим рішенням і має велике значення для економіки.

Зміна пріоритетів у паливному балансі підприємств металургійної промисловості України як основного споживача продукції коксохімічних підприємств стимулює до ширшого застосування коксового газу в цій галузі й ставить перед КХЗ нові завдання з очищення газів від H_2S . Є всі підстави очікувати збільшення видобування та перероблення природних газів і нафти з високим вмістом H_2S , насамперед з родовищ у шельфовій зоні Чорного та Азовського морів, оскільки глибина їх залягання досить велика. Упровадження

сучасних технологій (процесів коксування, каткрекінгу, гідрокрекінгу, вісбрекінгу) для підвищення глибини переробки нафти на українських нафтопереробних заводах від 66 до необхідних 85%, приведе до зростання випуску нафтопродуктів світових стандартів і сірководневмісних вуглеводневих газів, що зумовить потребу в нових сіркоочисних установках. Очевидно, що необхідність вирішення технологічних й екологічних питань сіркоочищення біогазових [35-38] установок також стане вагомим чинником, що зумовить економічну доцільність і перспективність застосування нових методів (в т.ч. хінгідронного) очищення газів від H_2S .

1.3.Критичний аналіз методів очищення газів від сірководню

Існує багато класифікацій методів очищення газів від H_2S [39-46]. Огляд наявних класифікацій методів очищення газів від сірководню часто не охоплює всі методи, а тільки основні для тих чи інших галузей промисловості [47-50]. На нашу думку, для повного охоплення наявних, а також, за їх появи, нових промислових методів очищення газів від H_2S , варто застосовувати класифікацію за суттю фізико-хімічних взаємодій, що супроводжується або не супроводжується його перетворенням (змінюю ступеня окиснення Сірки). Так, за запропонованою класифікацією (рис. 1.1) можна виділити неконверсійні процеси, які відбуваються без хімічної взаємодії H_2S , і конверсійні процеси - з його взаємодією і перетворенням [47, 51].

До неконверсійних потрібно віднести адсорбційні, мембранні, абсорбційні та хемосорбційні процеси. У результаті зазначених процесів одержують концентрований сірководневмісний газ, який потребує подальшої переробки чи утилізації. Її здійснюють одним з конверсійних методів.

Базуючись на хімічних властивостях H_2S , можна виділити такі три типи конверсійних процесів за його участю: реакції нейтралізації (зв'язування), окиснення та розкладу [2]. Нейтралізаційні процеси відповідають хемосорбційним процесам, коли H_2S уловлюється поглинальним розчином і

взаємодіє з його лужним компонентом. Але так як ця взаємодія є оборотним процесом, то під час регенерації поглинального розчину відбувається десорбція H_2S з одержанням концентрованого сірководневмісного газу. І хоча у цьому процесі все ж відбувається взаємодія H_2S , однак він у результаті очищення залишається в незмінному стані й Сірка не змінює ступінь окиснення. Тому методи цієї групи нами віднесені у групу неконверсійних (рис. 1.1).

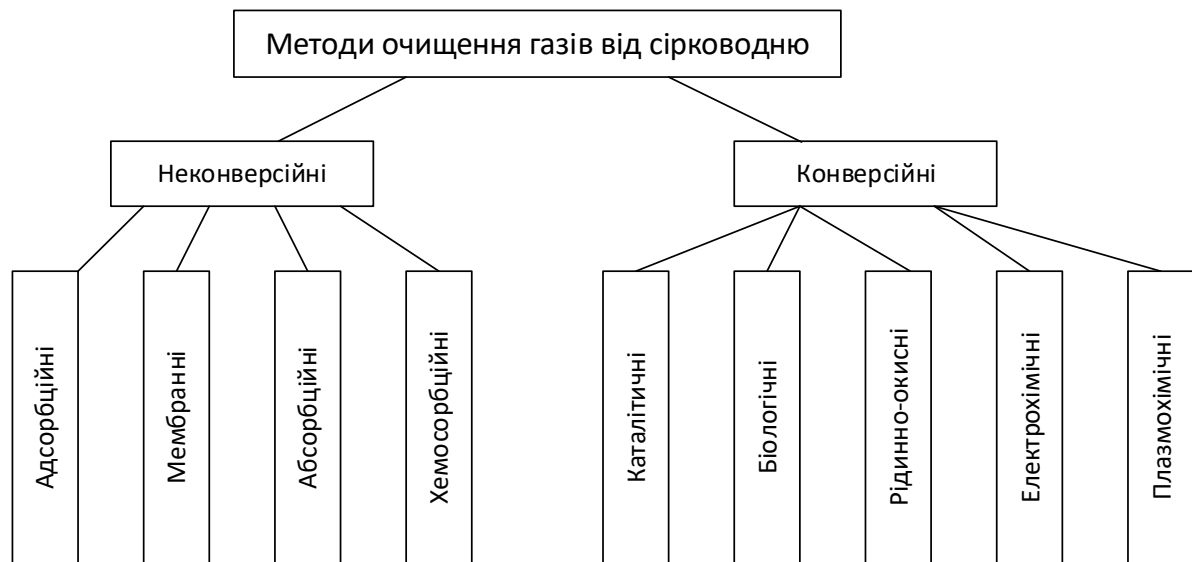


Рисунок 1.1 - Класифікація методів очищення газів від сірководню

Конверсійні методи, що супроводжуються окисненням сірководню, дають змогу одержати з нього сірку, сульфатну кислоту чи інші сірковмісні продукти. Реакції окиснення H_2S з одержанням S чи інших сірковмісних продуктів відбуваються під дією каталітичних (адсорбційно-каталітичних), біологічних чи рідинно-окисних (хімічних) процесів. Розкласти H_2S на сірку і водень можна за допомогою методів радіолізу, електролізу, фотолізу, термолізу та плазмолізу. У промисловості для розкладу H_2S використовують в основному плазмохімічні та електрохімічні процеси (рис. 1.1).

Розглянемо наявні технології на основі запропонованої вище класифікації [51]. До **неконверсійних** належать оборотні фізико-хімічні (адсорбційні, абсорбційні та хемосорбційні) та фізичні (мембранні) методи.

Адсорбційні методи

Адсорбційні методи очищення базуються на поглинанні сірководню твердими речовинами – сорбентами. Ефективність застосування адсорбентів

головно залежить від тих фізико-хімічних властивостей, що пов'язані з характеристиками їхньої поверхні (питома поверхня, об'єм, величина та розташування пор тощо). Розміри молекули H_2S відносно невеликі, тому для його уловлення використовують адсорбенти з високою мікропористістю [43].

Для вилучення сірководню використовують різні типи адсорбентів : вугільні, неорганічні та змішані. Активоване вугілля як адсорбент застосовують найчастіше. Для збільшення сорбційної ємності на нього часто наносять сполуки d-елементів та інші органічні чи неорганічні речовини [52-56]. До неорганічних сорбентів належать оксиди Алюмінію та Титану(IV), гелі силікатної кислоти, оксиди та гідроксиди Заліза (II, III) тощо. Найбільшу щодо H_2S сорбційну ємність, яка є однією із найважливіших характеристик адсорбентів, мають синтетичні цеоліти (5...15 моль/кг) [56-59]. Однак вони адсорбують не лише H_2S , але й H_2O , RSH та частково CO_2 .

Після насичення адсорбентів H_2S здійснюють їх регенерацію. Її здійснюють різними способами: вакуумуванням, зниженням тиску до атмосферного, підвищенням температури за сталого тиску [43,44,60]. Після регенерації отримують висококонцентровані за сірководнем газу. Часто вказані методи регенерації комбінують, нагріваючи адсорбенти, наприклад, перегрітою водяною парою або гарячим інертним газом. У таких процесах отримують не чистий H_2S , а його суміш з газом-десорбентом.

Адсорбційні методи дають змогу досягти високого ступеня очищення, однак через невисоку сорбційну ємність адсорбентів їх доцільно використовувати для очищення газів з невисоким вмістом H_2S (до 0,5...1% об.) [43,44]. Методи придатні лише для очищення газів, що не містять важких вуглеводнів, інакше буде відбуватись засмолення пор сорбентів.

Абсорбційні методи

Абсорбційні методи полягають у різній розчинності сірководню та інших компонентів газів у водних розчинах чи органічних розчинниках. Так, розчинність у воді сірководню рівна 0,378, вуглекислого газу - 0,169, а метану - 0,00236 г на 100 г води (20°C). Розчинність компонентів газів в органічних

розчинниках значно вища, ніж у воді. Так, в 1 об'ємі етилового спирту за 273 К розчиняється 17,89 об'ємів H_2S (проти 4,67 у воді), а розчинність CO_2 у метанолі (за 293 К і 0,1 МПа) у 5 разів більша, ніж у воді [44].

Крім H_2S , абсорбційні методи дають змогу поглинати з газів й інші домішки (CO_2 , COS , CS_2 , RSH), а інколи – здійснювати осушення газів. Кількість того чи іншого компонента, що сорбується з газової суміші, є пропорційна до його розчинності та парціального тиску. Абсорбції H_2S чи інших компонентів з газів сприяють зниження температури та підвищення тиску. Якщо тиск газу (наприклад, біогаз) близький до атмосферного, то його попередньо стискають до 0,9...1,2 МПа. Десорбцію сірководню проводять зниженням тиску та/чи підвищенням температури. Після видалення розчинених газів воду або органічний абсорбент використовують повторно.

У світовій практиці застосовують абсорбційні процеси з використанням метанолу (процес Rectisol), N-метилпіролідону (Purisol), пропіленкарбонату (Fluor), ефірів поліетиленгліколю (Selecsol) тощо [43]. Регенерація органічних абсорбентів є енергоємною. Зважаючи на їх порівняно невисоку сорбційну здатність, підвищену розчинність у них вуглеводнів та складності їх регенерації за одночасної наявності в газах H_2S і CO_2 , ці методи менш поширені. Натомість для очищення біогазів широко застосовують метод водного очищення [36,61].

Хемосорбційні методи

Широке використання для очищення високодебітних за H_2S газів мають хемосорбційні процеси. Вони ґрунтуються на оборотних хімічних процесах сорбції H_2S з газів слаболужними розчинами та наступної його десорбції.

Найчастіше для сорбції сірководню з газів застосовують водні розчини етаноламінів та карбонатів. Моноетаноламін (MEA) є одним з перших похідних етаноламінів, який застосовують для очищення газів від сірководню [43,62]. Взаємодію H_2S з розчинами MEA ($R=-CH_2-CH_2-OH$) описують так:



Абсорбцію сірководню з газів здійснюють 12...20% водним розчином

МЕА за низьких температур (283...303 К) і високих тисків (0,5...10 МПа і більше), а регенерацію розчину – за підвищеної температури (388...393 К) і невисокого тиску (~ 0,15 МПа).

Широке застосування МЕА в промисловості пов'язане з такими його перевагами: висока поглинальна здатність щодо H_2S у широкому діапазоні концентрацій, здатність до часткового поглинання меркаптанів, добра розчинність у воді, порівняно низька температура регенерації. Однак під час очищення кисневмісних газів відбувається побічна реакція окиснення хемосорбованого H_2S з утворенням тіосульфатів, які під час регенерації переважно не регенеруються :



Утворення продуктів, які не розкладаються під час регенерації, високий парціальний тиск парів над розчином МЕА, розчинення вуглеводневих компонентів газів у поглинальному розчині, низька селективність за H_2S у присутності CO_2 , здатність розчинів МЕА до спінювання є відомими недоліками цього методу. Тому у світовій промисловості є тенденція до заміни МЕА іншими амінами або сумішами амінів з фізичними розчинниками. Замість МЕА у поглинальних розчинах використовують диетаноламін (DEA), триетаноламін (TEA), диглікольамін (DGA), метилдиетаноламін (MDEA), диізопропаноламін (DIPA) [43,48,63,64]. Вищеперелічені властивості розчинів МЕА, які є недоліками однойменного методу очищення, не є характерними для розчинів вторинних, третинних амінів чи сумішей амінів з фізичними розчинниками. Крім того, через нижчу корозійну активність цих розчинів виникає можливість використовувати вищі концентрації відповідного аміну (від 12...20% розчинів МЕА до 22..27% DEA і 45...53% TEA), збільшуючи поглинальну здатність розчинів.

Етаноламінові методи широко використовують для очищення газів від H_2S на підприємствах газонафтовидобувної й переробної промисловості. Застосування цих методів у коксохімічній галузі є ускладнене через наявність у коксовому газі сіркоорганічних та інших домішок. Натомість на більшості КХЗ України широко використовують вакуум-карбонатні методи, які у світовій

практиці відомі як Potash vacuum process, процес Benfield тощо [43].

Процес вилучення H_2S розчинами поташу базується на швидкій реакції:



Аналогічно відбуваються процеси з використанням соди (Na_2CO_3) або їх суміші. За одночасного поглинання H_2S та CO_2 водними розчинами карбонатів (поташу чи соди) з підвищенням температури збільшується селективність процесу абсорбції щодо H_2S . Цей принцип використовують у промислових установках очищення біогазів гарячими розчинами поташу [36].

Перевагами вакуум-карбонатних установок є простота та порівняно низька вартість реагентів. В одностадійних схемах реалізації цього методу досягається невисокий ступінь очищення коксового газу (80...85%), що не забезпечує досягнення залишкового вмісту сірководню в коксовому газі на рівні $0,5 \text{ г/м}^3$. Тому для досягнення необхідного ступеня очищення газів часто застосовують двостадійні схеми [65].

Хемосорбційні, порівняно з абсорбційними, методи очищення газів від H_2S характеризуються значно вищими значеннями питомої поглинальної здатності одиниці об'єму абсорбційного розчину. Разом з тим, їм притаманна низка серйозних недоліків, що характерні й абсорбційним методам, такі як енергоємність процесу (перемінні температури та тиск), сильна корозія обладнання, необхідність подальшої утилізації десорбованого H_2S .

Мембранні методи

Процеси мембранного розділення газів базуються на різній проникності компонентів газів через напівпроникну перегородку – мембрану – завдяки різниці тисків [43]. Внаслідок мембранного розділення утворюються два потоки газів: ретантат – газ, який не пройшов, і пермеат – газ, що проник крізь мембрану. Невеликі за розміром молекули, такі як H_2 , H_2S чи CO_2 проникають через мембрану швидше, ніж CH_4 . Наприклад, на мембранах з ацетату целюлози досягають високих факторів розділення газів (селективності): $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 30$; $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4 = 60$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 500$ [44].

Відомі різні типи мембран – полімерні, неорганічні та змішані матричні

[66,67]. Прогресу в мембранних технологіях розділення газів було досягнуто з використанням хімічно стійких мембран з полімерних матеріалів. Поліімід, целюлози ацетат та полісульфон найчастіше використовуються як матеріали для виготовлення полімерних мембран [68,69]. Змішані матричні мембрани виготовляють під час змішування неорганічного наповнювача і полімерної матриці для досягнення вищих проникності та селективності. Ці мембрани мають нижчу ціну та в них інтегровані переваги вихідних мембран [70].

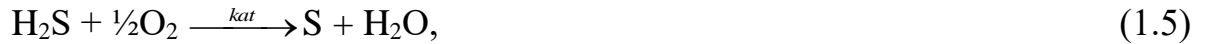
Технології мембранного розділення газових сумішей, які в основному містять CH_4 , CO_2 та часто застосовують для очищення природного і попутного нафтового газів від «кислих» компонентів з можливістю повернення CO_2 на підтримання пластового тиску [44,36] та для очищення біогазу з одержанням біометану [71-73]. Мембранним розділенням таких газів одержують два потоки газів: один – концентрований за CH_4 , а інший – за CO_2 , що містить H_2S . Вилучення H_2S з потоку CO_2 здійснюють на наступних стадіях процесів мембранними чи, наприклад, сорбційними методами.

До переваг мембранних технологій відносять простоту та компактність процесу. Основними недоліками мембранних методів очищення газів є порівняно невисока продуктивність мембранних апаратів, достатньо висока вартість мембран. Очищення багатоконпонентних сумішей газів часто вимагає комбінування цього методу з іншими методами очищення газів від сірководню та застосування дво- чи тристадійних схем розділення [74]. Можлива також деградація мембран в часі та їх пошкодження, зумовлена вібрацією та наявністю в газах твердих домішок. Це змушує застосовувати операції попереднього очищення газової суміші від пилу, смол, вологи тощо. Крім того, залишається необхідність подальшої утилізації газової суміші, що містить H_2S .

Усі неконверсійні методи очищення газів від H_2S доцільно застосовувати для його концентрування з метою подальшого перероблення на товарні продукти, тобто окремо взяті вони є незавершеними у технологічному плані.

Необхідність переробки чи знешкодження десорбованого H_2S привела до розробки **конверсійних методів** очищення газів. У конверсійних методах будь-

які процеси за участю H_2S під час його уловлення є необоротними і він перетворюється у H_2S , H_2SO_4 або інші сполуки Сірки, що супроводжується зміною його ступеня окиснення. Конверсійні методи полягають у здійсненні процесів окиснення та розкладу H_2S , відповідно, наприклад:



Окисні (окисно-відновні) процеси застосовують у каталітичних твердо- і рідинно-фазних та біологічних методах.

Сірководень, що міститься у газах, завдяки реалізації перших двох методів вже став основною сировиною для виробництва газової сірки [1-3, 43,44]. Однак під час сіркоочисних процесів часто не використовують такий складовий елемент H_2S , як Водень, який під час очищення газів в основному зв'язується у H_2O . Враховуючи важливість водневої енергетики для суспільства, актуальним є одержання з сірководню не тільки S , але і H_2 . Відтак H_2S стає комплексною сировиною для одержання цих двох цінних продуктів.

Каталітичні твердо-фазні (окисні) методи

Якщо сухі поглиначі адсорбційних методів активувати сполуками, що каталізують процеси окиснення H_2S , то одночасно з адсорбцією H_2S відбуватиметься хімічна взаємодія з ним активного компонента сорбенту з утворенням сульфідних сполук. Під час регенерації сорбенту в присутності кисню відбуватиметься окиснення сульфідних сполук до сірки або SO_2 . Активувати процеси окиснення H_2S можуть різні сполуки, а найчастіше сполуки Fe , Mn , Zn та ін. металів [43,75-78]. Для очищення газів від H_2S можуть використовувати різні очисні маси, у т.ч. шлаки і відходи [78,79].

Одним з найяскравіших представників каталітичних твердо-фазних методів, які широко використовують у промисловості, є процес Клауса (Claus) [43,44,46,80-82]. За цим методом переробляють у сірку значні об'єми H_2S , який одержують під час очищення газів хемосорбційними методами.

В основу методу Клауса покладена здатність кисню повітря безпосередньо окиснювати сірководень у газовій фазі :



Оскільки завжди частина H_2S окиснюється й до SO_2 , то відбувається відновлення останнього сірководнем до сірки :



Основна реакція (1.7) відбувається за температур 1173...1573К і стехіометричної кількості кисню в термічному ступені установки, де при тому частково відбувається реакція (1.8). Деяка кількість сірководню взагалі не реагує. Реакція (1.9) відбувається лише на каталітичному ступені за температур 523...643К. Високий вихід продукту – сірки, у цих рівноважних екзотермічних процесах забезпечується дотриманням співвідношення H_2S до SO_2 як 2:1 і використанням термічного і декількох (2 або 3) каталітичних ступенів процесу із зниженням температури газів та конденсацією сірки після кожного з них.

Носіями гетерогенних каталізаторів процесів одержання S з H_2S є алюмінію оксид (боксит), активоване вугілля, кокс, напівкокс, синтетичні та природні цеоліти, оксиди Титану і Цирконію тощо [46].

Усе ж максимальний ступінь вилучення H_2S в методі Клауса не дає змоги досягти вмісту SO_2 в димових газах не більше 0,03% об. (300 ppmv) [46]. Тому для досягнення санітарних норм за шкідливими викидами розроблені нові або додаткові до методу Клауса процеси, такі як SuperClaus, EuroClaus, SCOT, Sulfreen, Modor, Beavon тощо. У технологічну схему цих методів в основному вводять додаткові ректори для селективного каталітичного окиснення компонентів газів чи, навпаки, гідрогенізації. Каталітичні процеси гідрогенізації полягають у відновленні сірковмісних компонентів газів (парів S, SO_2 , COS, CS_2) до H_2S , очищення від якого є простішим [44,83-84].

Однак зважаючи на багатостадійність і громіздкість, екологічну незавершеність, застосування гетерогенного каталізу та високих температур, інтенсивну корозію обладнання, низьку споживчу вартість одержаної сірки у грудковій чи рідкій товарних формах, процеси MEA-Клаус не доцільно використовувати для очищення низькодебітних вуглеводневих газів від H_2S [2].

Так, на ТОВ «Карпатнафтохім» (Івано-Франківська обл.) через поступове залучення у виробництво вуглеводневої сировини з меншим вмістом сірки та відповідне зменшення вмісту H_2S в піролізному газі зумовили відмову підприємства від МЕА-очищення газу та установки Клауса через нерентабельність. Піролізний газ з витратою 150,5 тис.м³/год, вмістом H_2S 0,12...0,13% об. під тиском 1,4...1,7 МПа і за температури 306...313К поступає тільки на лужне (7...14% NaOH) промивання газу:



Лужне промивання, крім очищення від сірководню та вуглекислого газу, забезпечує й очищення газів від сіркоорганічних сполук [43]. Однак у результаті очищення одержують сульфідно-лужні стоки, які не знаходять застосування та потребують знешкодження [85]. Знешкодження цих стоків на підприємстві здійснюють окисненням сульфідів й інших сполук Сірки до сульфатів киснем повітря в присутності гомогенних каталізаторів. Під час цього втрачається до 2 тис. т/рік можливого товарного продукту – дрібнодисперсної сірки.

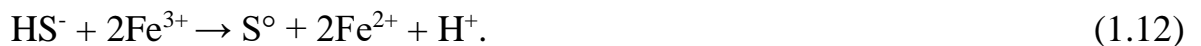
Каталітичні рідинно-фазні (окисні) методи

У рідинно-фазних окисних методах сірководень з газу спочатку сорбується поглинальним розчином лужної природи, а далі взаємодіє в ньому з окисником з утворенням сірки. Під час цього окисник з окисної форми переходить у відновну. Регенерацію поглинального розчину, а саме переведення окисника з відновної форми в окисну, здійснюють переважно киснем повітря, продуваючи його через розчин. Після відділення сірки поглинальний розчин повертають на стадію сорбції сірководню з газу.

Основною вимогою до такого окисника, який виступає каталізатором рідинно-фазних процесів, є легкість окисно-відновних взаємодій з сірководнем, з одного боку, і киснем, з другого, що забезпечується достатнім, але не надто високим окисно-відновним потенціалом. Крім того, для окисника важлива висока розчинність і хімічна стійкість у лужних розчинах, нетоксичність, легкість відмивки його від продукту – сірки, невисока вартість та доступність.

У світовій практиці відомими окисниками рідинно-фазних процесів є каталізатори на основі сполук: Заліза (методи Lo-Cat та Sulferox); хінонного типу (Stretford та Takahax); Арсену (арсено-содовий, Thylox та Giammarco-Vetrocoke), Ванадію (Unisulf та Sulfolin). Розроблені й інші каталітичні рідинно-фазні (окисні) методи з окисниками на основі H_2O_2 , сполук Кобальту, Мангану, Хрому тощо [86-88].

У технології Lo-Cat використовують каталізатор на основі сполук Заліза. Він зв'язаний у розчині органічними хелатними добавками, які запобігають утворенню осадів заліза(II) сульфідів чи заліза(III) гідроксиду в слаболужному поглинальному розчині. В абсорбері поглинутий з газу сірководень окиснюється до сірки з одночасним відновленням іону Fe^{3+} до Fe^{2+} :



В окиснювачі кисень повітря абсорбується розчином системи Lo-Cat і відбувається регенерація каталізатора:



Для здійснення процесу необхідно контролювати лужність поглинального розчину (рН), компенсувати кількість хелатного Заліза, що втрачається разом з суспензією сірки, і здійснювати заміну хелатних добавок, що зруйнувались. Методи з використанням редокс-системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ мають широке застосування у світовій практиці [43,89-92].

Арсено-содовий метод ґрунтується на здатності аніону окситіоарсенатної кислоти зворотно обмінювати атоми Кисню на Сірку [12,93] :



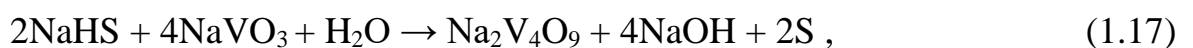
Поряд з основними відбуваються й побічні реакції з утворенням солей, які не регенеруються (наприклад, за рівнянням 1.3). Це призводить до того, що частину реакційного розчину необхідно виводити з циклу та замінювати свіжим, а відхідні тіосульфатні розчини переробляти.

Порівнюючи два основні методи очищення газів від H_2S , які використовують у коксохімічній галузі промисловості України, можна

констатувати, що арсено-содовий метод забезпечує вищий ступінь очищення газу від сірководню, ніж вакуум-карбонатний, а також продуктом очищення є дрібнодисперсна сірка, яка є більш цінною, ніж грудкова її форма. Основними недоліками арсено-содового методу є: низька ємність поглинального розчину за сірководнем, інтенсивний перебіг побічних реакцій з утворенням великої кількості відхідних розчинів, які потрібно переробляти, токсичність і висока ціна сполук Арсену, низька їхня стійкість до змін технологічного режиму та органічних домішок в газах, громіздкість апаратурного оформлення. Зважаючи на недоліки, будівництво нових установок цього типу у світі припинено.

Крім неорганічних редокс-систем, у світовій практиці для очищення газів від H_2S застосовують методи з використанням органічних окисників, зокрема, окисно-відновної системи хінон-гідрохінон (хінонні методи) [43,94].

У процесі Stretford як абсорбент сірководню застосовують водний розчин натрію карбонату, який містить натрієву сіль антрахінон-2,7-дисульфокислоти (АДК). Для збільшення швидкості окиснення сірководню, а отже, зменшення кількості побічних продуктів окиснення, до поглинального розчину додають натрію ванадат. Механізм процесу можна відобразити так:



де $\{\text{Q}\}$, $\{\text{Q}\}\text{H}_2$ – хінонна (АДК) і гідрохінонна (АГДК) форми окисника.

Тобто під час регенерації поглинального розчину ванадат-іон окиснює H_2S до сірки, окиснення $\text{V}^{+4} \rightarrow \text{V}^{+5}$ відбувається за допомогою АДК, яка під час цього відновлюється до АГДК, а остання окиснюється киснем повітря до АДК. Отже, АДК у розчині виконує функцію каталізатора окиснення іонів Ванадію. Ванадат-іон за відсутності АДК киснем повітря не регенерується [43,95].

Метод застосовують для очищення різних (природного, коксового тощо) газів. У випадку очищення коксового газу необхідно здійснювати його попереднє очищення від нафталіну, смоли, бензолу. До недоліків методу також

відносять утворення та накопичення побічних сполук ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4) під час окиснення H_2S розчиненим у поглинальному розчині киснем, забруднення сірки, необхідність перероблення відпрацьованих поглинальних розчинів.

В основі процесу Takahax лежать реакції абсорбції сірководню й окиснення утвореного гідрогенсульфіду до сірки за участю натрієвої солі 1,4-нафтохінон-2-сульфоїкислоти. Редокс-потенціал нафтохінонної сполуки в Takahax-процесі більш ніж у 2 рази є вищий, ніж у АДК у процесі Stretford. Вищий потенціал окисника сприяє збільшенню швидкості окиснення хемосорбованого H_2S (тому відсутній токсичний натрію ванадат), проте зменшує швидкість регенерації каталізатора киснем повітря [43].

В Україні хінонні методи знайшли використання для очищення кисневмісних газів. Так, розроблений у Національному університеті «Львівська політехніка» хінгідронний метод очищення газів від сірководню у 90-х роках ХХ ст. успішно використовували для очищення вентиляційних газів від H_2S у промисловості. Докладніше про хінгідронний метод дізнаємось у підрозділі 1.4.

Недоліками каталітичних рідинно-фазних окисних методів є більші (порівняно з хемосорбційними методами) витрати поглинальних розчинів, утворення побічних продуктів та необхідність перероблення відпрацьованих поглинальних розчинів. Однак високий ступінь очищення газів від H_2S (до 99,9%), невисокі температури процесів (293...313 К) та одержання сірки в дрібнодисперсній формі забезпечують перспективність цих методів.

Біологічні методи

Біологічні процеси очищення газів від сірководню засновані на використанні мікроорганізмів для окиснення H_2S . Тіонові бактерії типу *Thiobacillus* здатні окиснювати такі сполуки Сірки, як H_2S , сульфіди, сульфіти, тіосульфати, а також молекулярну S. Ці сполуки є для них поживою та джерелом енергії. Для життєдіяльності цих бактерій необхідна також присутність O_2 . Кінцевим продуктом окиснення H_2S є сірка та сульфати [96-97].

У світовій практиці поширеними методами біоочищення газів є процеси Thiopaq, Thiopaq DeSOx та Shell-Paques від компаній Paques (Нідерланди), UOP

і Shell Global Solutions (США), відповідно [98-99]. Умовна простота та «безреагентність» методу зумовлює невисокі капітальні та експлуатаційні витрати на очищення газу. Однак низька інтенсивність методу, необхідність ретельного дотримання технологічних умов для нормального «життя» бактерій та можливість їх загибелі стають основними недоліками методу.

Плазмохімічні методи

Ці методи застосовують для перероблення висококонцентрованих (практично 100 %) сірководневих газів. Енергію для розкладу H_2S в плазмі підводять за допомогою електромагнітних випромінювань надвисокочастотного (НВЧ) діапазону. НВЧ плазма є низькотемпературною. Питома продуктивність процесів може досягати $10 \text{ м}^3/\text{год}$ газу на 1 см^3 активного об'єму плазми. У плазмотронах, апаратах для здійснення плазмохімічних процесів, газ рухається в полі відцентрових сил, що необхідно для стабілізації плазми та унеможливлення її контакту з стінками реактора та загасання [44, 100]. У процесі плазмохімічного розкладу сірководню виникають високоактивні кластери - зародки росту полімерної сірки, тому при забезпеченні певних умов (температура, ініціатор тощо) основним продуктом розкладу сірководню є полімерна сірка. Одержання полімерної сірки дає змогу забезпечити високу рентабельність таких процесів.

У Національному університеті «Львівська політехніка» розроблено метод одержання полімерної модифікації сірки шляхом плазмохімічного розкладу H_2S (як чистого, так і в суміші з вуглеводнями) з одержанням полімерної модифікації сірки. Метод розроблявся у співпраці з фахівцями науково-дослідницького центру «Курчатовський інститут» (Російська Федерація) і пройшов напівпромислові випробування в умовах ПАТ «НПК Галичина» [101]. Головною перевагою цього методу перероблення висококонцентрованих за H_2S газів є повнота перероблення сировини – одночасно із S отримують H_2 – екологічно чисте високоенергетичне паливо. Однак для реалізації цього методу з отриманням сірки необхідне глибоке очищення газів від вуглеводнів.

Електрохімічні методи

Електрохімічні методи дають змогу розкласти хемосорбований H_2S на

сірку і водень з допомогою постійного електричного струму. Для уловлення H_2S з газів використовують воду, водні та органічні розчинники [43,102-104].

Для одержання S і H_2 можна використовувати прямий та непрямий методи електролізу цих розчинів. Під час прямого електролізу розчинений H_2S окиснюється на аноді до сірки з кількісним виходом тільки в середовищі органічних електролітів (CH_3CN , CH_2Cl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ тощо). У водних розчинах, у результаті реакцій анодного окиснення розчиненого H_2S , можливим є утворення як сірки, так і цілої низки сірковмісних речовин [43, 105].

У непрямих методах електролізу здійснюють окиснення не розчиненого сірководню, а речовини, окиснення якої відбувається простіше, а вже після цього окиснена речовина взаємодіє з сірководнем з утворенням сірки [106]. Застосування електролізу на стадії регенерації поглинального розчину рідинно-фазних окисних методів очищення газів від сірководню дає змогу усунути кисень зі сфери реакцій і з високою селективністю окиснювати H_2S до сірки без утворення побічного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. З'являється можливість використовувати поглинальний розчин без вмісту останнього та усунути необхідність застосування стадій перероблення відхідних тіосульфатних розчинів [107].

Одним з недоліків електрохімічних методів очищення газів від сірководню, як інших електрохімічних процесів, є високі витрати електричної енергії. Однак все більше застосування для електролізу знаходять потужності струму, отримані з нетрадиційних джерел енергій (в основному сонця й вітру). Вже зараз використання таких нетрадиційних джерел пропонується для установок одержання H_2 електролізом води [19]. Аналогічно, такі потужності зможуть обслуговувати різні за продуктивністю, стаціонарні чи мобільні (блокові) установки для очищення супутніх нафтових газів, біогазів тощо.

Розгляд основних електрохімічних методів у технологіях сірки і системах хінон-гідрохінон представлено у підрозділі 1.7.

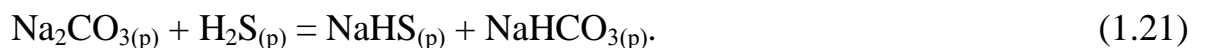
Вищенаведений огляд методів очищення газів від сірководню показує, що теорії й практиці відома велика кількість методів. Деякі з цих методів знайшли досить широке поширення в промисловості різних країн світу. Техніко-

економічні оцінки методів очищення відрізняються між собою, оскільки залежать від умов здійснення процесу, складу газу, глибини очищення, апаратурного оформлення, кон'юнктури ринку і тому можуть порівнюватись з певним застереженням.

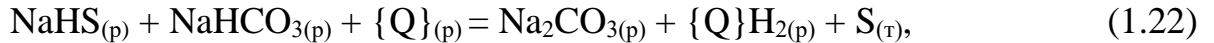
1.4 Хінгідронний метод очищення газів від сірководню

У Національному університеті «Львівська політехніка» розроблено хінгідронний метод очищення газів від сірководню [2]. Для цього методу, як і для інших «хінонних» [2,43,108] (розділ 1.2), характерні такі основні стадії:

- 1) хемосорбції сірководню з газу содовим поглинальним розчином:



- 2) окиснення хемосорбованого сірководню окисною формою хінгідронного окисника з одержанням сірки:



де $\{\text{Q}\}$ і $\{\text{Q}\}\text{H}_2$ – окисна (хінонна) і відновна (гідрохінонна) форма окисника.

- 3) регенерація відновної форми окисника. Найчастіше її здійснюють під час взаємодії окисника у відновній формі з хемосорбованим киснем з повітря:



- 4) відділення сірки від поглинального розчину, її переробка, коригування складу розчину і повернення його на хемосорбцію сірководню.

Висока швидкість окиснення хемосорбованого сірководню хінгідроном, а точніше продуктами його олігомеризації (хінгідронною «смолою», «хінгідронним каталізатором»), була виявлена під час досліджень очищення газу від сірководню содово-гідрохінонним методом [109-111] і дала поштовх для всіх подальших досліджень та розроблення нового хінгідронного методу [2].

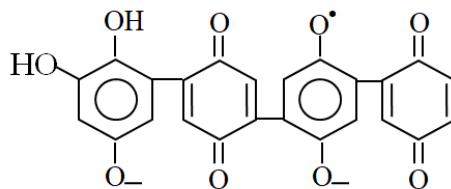
Дослідження впливу різних технологічних параметрів на показники

процесу хемосорбції сірководню з газів та регенерації поглинального розчину содово-гідроксидним та хінгідронним методами завжди були спрямовані на зменшення ролі побічної реакції окиснення хемосорбованого сірководню з утворенням натрію тіосульфату й збільшення селективності до сірки:



Показано, що за рахунок застосування спеціальних умов для олігомеризації хінгідрону в лужному розчині з утворенням «хінгідронної смоли», значно збільшується швидкість і селективність окиснення сірководню до сірки. Досліджено вплив температури, рН, концентрації компонентів та ін. на швидкість і селективність процесів. Узагальнення одержаних результатів лягло в основу кандидатської дисертації Я. А. Калимона [112].

Наступні дослідження були спрямовані на в'ясування хімізму олігомеризації хінгідрону з утворенням хінгідронного окисника, вивчення фізико-хімічних властивостей продуктів олігомеризації, ролі температури та інших параметрів на швидкість окиснення сірководню киснем за участю олігомера хінгідрону, як окисника, до сірки та натрію тіосульфату. Ці дослідження лягли в основу кандидатської дисертації З.О. Знака [113]. Зокрема, було показано, що максимального виходу олігомера, який представляє собою полімер-гомологічну суміш олігомерів (з молекулярними масами від 220 до 900), для яких характерний ефект поліспряження [114-115]. Методом ЕПР встановлено, що олігомери містять стабільні семіхітонні радикали і в них електрон делокалізований в ланцюзі спряження:



Було також встановлено, що під час окиснення сірководню за присутності в системі кисню утворюються моно- та дисульфозаміщені гідроксидони та відповідні семіхітонні, які володіють більшим редокс-потенціалом, ніж вихідний хінгідрон. Показано також, що в досліджуваній системі окиснення сірководню

відбувається через утворення пероксид-радикалу. Загалом, це спричиняє збільшення ймовірності окиснення сірководню до $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Основні експериментальні дослідження за хінгідронним методом були направлені на розроблення технології очищення кисневмісних вентиляційних газів, оскільки у той час відбувалось швидке зростання потужностей сірчаної галузі, а також віскозних волокон, відповідно, гостро стояла проблема захисту довкілля від H_2S . Для здійснення сіркоочисного процесу було запропоновано використати абсорбер («скрубєрну камеру») з S-, а потім ковшоподібними диспергаторами. Докладніше про цей тип апаратів у підрозділі 1.6.

З використанням цього масообмінного апарату було здійснено дослідження впливу різних технологічних параметрів на показники процесів хемосорбції H_2S з кисневмісних газів та регенерації поглинального розчину киснем повітря. Підбито підсумки по хінгідронному методу очищення кисневмісних газів від H_2S у докторській дисертації Я.А. Калимона [116]. Нижче представлено основні результати досліджень, які привели до розробки цього методу й успішного його промислового впровадження.

1.4.1 Стадії хемосорбції сірководню з газів і регенерації ХПР

Концентрація H_2S у вентиляційних газах, зазвичай, не перевищує 2% об., тому у дослідженнях використовували невисоку (до 10 кг/м^3) концентрацію Na_2CO_3 у поглинальному розчині.

Дослідження впливу концентрації хінгідрону в поглинальному розчині в межах від $0,5$ до 10 кг/м^3 на його хемосорбційні властивості та селективність окиснення сірководню до сірки показали, що до значень концентрації хінгідрону $4\text{...}5 \text{ кг/м}^3$ коефіцієнт масопередачі, ступінь хемосорбції і ступінь окиснення хемосорбованого H_2S до сірки різко зростають, досягаючи відповідно $1,1 \times 10^{-6} \text{ кг H}_2\text{S}/(\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$, 92 % і 90 %, а далі не змінюються. Висока активність хінгідрону досягається завдяки багаторазовому (12...20 разів) переходу його з окисної форми у відновну і навпаки в абсорбційному апараті – хінонооберту [117]. Сорбція сірководню із кисневмісного газу содовим розчином «хінгідронної

смоли» за її концентрації 5 кг/м^3 і більше належить до хемосорбційних процесів, які супроводжуються швидкою хімічною реакцією.

Встановлено, що за рахунок наявності кисню в газах, застосування для окиснення хемосорбованого H_2S високоефективного хінгідронного окисника та здійснення хемосорбції H_2S і O_2 у високоінтенсивному масообмінному апараті – горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД) - процеси за реакціями 1,20...1,24 під час очищення повітря з вмістом до 2% H_2S можна реалізовувати в одному апараті без окремої стадії регенерації [118].

Було показано, що ступінь абсорбції і коефіцієнт масопередачі не залежать від початкової концентрації H_2S в газі, а швидкість абсорбції збільшується прямопропорційно вмісту сірководню в газі, що надходить на очищення, тобто під час хемосорбції відбувається необоротна реакція першого порядку. Відомо, що псевдоперший порядок під час хемосорбції газів спостерігається під час перебігу процесу в дифузійній області та відсутності парціального тиску сорбтива над поверхнею сорбента [116,119].

Було встановлено вплив коефіцієнта надлишку розчину на процес хемосорбції H_2S із газу і рекомендовано $\beta = 2$, тобто ступінь насичення поглинального розчину сірководнем не повинен перевищувати 50 %.

Дослідження впливу температури [116] в межах 280...333 К показали, що процес очищення інтенсифікується з її ростом. Однак поряд із збільшенням α і К при підвищенні температури спостерігалось зменшення ступеня перетворення хемосорбованого H_2S в сірку. Так, при 283 К в сірку перетворюється ~ 93 % абсорбованого сірководню, при 293 К - 90 %, а при 333 К - тільки 56 %. Отже, швидкість перетворення сірководню в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ зростає з підвищенням температури різкіше, ніж швидкість основної реакції утворення сірки. Було розраховано температурний коефіцієнт гетерогенного процесу перетворення H_2S в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 1,47 й енергію активації – 30,2 кДж/моль.

Вивчення кінетики [116] утворення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ під час гомогенної взаємодії розчиненого O_2 й Na_2S показало, що порядок реакції за концентрацією сульфід-іону дорівнює 1,9, а за концентрацією кисню - 0,59. Енергія активації цієї реакції

дорівнює 70 кДж/моль, за 293 К константа швидкості дорівнює $4,67 \times 10^{-7}$. Із збільшенням температури на 10 градусів константа швидкості зростає в 5 разів. Дослідження процесу в барботажному апараті між розчиненим H_2S і киснем повітря (гетерогенний процес) показали, що порядок реакції за сульфід-іоном дорівнює лише 0,27, а за киснем, залежно від рН, коливається в межах від 0,8 до 1,2 [116]. Температурний коефіцієнт швидкості реакції утворення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дорівнює 1,34, а сірки - 1,11. Величина енергії активації реакції утворення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дорівнює 22,82 кДж/моль. Тому із збільшенням температури процесу частка побічного продукту буде зростати, тобто селективність окиснення сірководню знизиться. Дослідження кінетики гетерогенного процесу перетворення хемосорбованого H_2S у $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в абсорбері з ковшоподібними диспергаторами показали, що цей процес протікає в дифузійній області й за концентрацією O_2 в газі це реакція першого порядку, а за концентрацією NaHS - нульового, температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 1,4...1,5 [116,120]. Дійшли висновку, що сама реакція між NaHS і O_2 відбувається в кінетичній області, а гетерогенний процес окиснення NaHS киснем з утворенням натрію тіосульфату - в дифузійній області.

Було показано, що із збільшенням концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в розчині в межах 0...300 кг/м³ зменшується швидкість його утворення. За відсутності $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в поглинальному розчині ступінь перетворення хемосорбованого H_2S у $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ була рівна ~ 18%, за концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 100 кг/м³ ~ 14 %, а за 200 кг/м³ - 10 % [116]. Ступінь хемосорбції H_2S розчином з концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до 220 кг/м³ практично не зменшувався, а за вищих - знижувався, що пояснювали збільшенням в'язкості й густини розчину при зростанні концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Швидкість окиснення NaHS залежно від рН має бімодальний характер. Перший пік швидкості спостерігається за рН = 8,0...8,5, а другий - за рН = 10,5...11,0. Від рН 8,5 до 9,2 швидкість окиснення NaHS до сірки зменшується, а швидкість утворення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ залишається приблизно однаковою. За рН = 10,5...11,0 сірка не утворюється - весь H_2S перетворюється в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [120].

Виявлено залежність рН розчину і виходу продуктів окиснення H_2S під час

роботи в циклах хемосорбція H_2S – регенерація розчину. У перших трьох циклах за $\text{pH} = 10,2 \dots 9,5$ практично весь хемосорбований H_2S перетворювався в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і сірка не утворювалась. Різке зменшення ступеня перетворення хемосорбованого H_2S в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ спостерігалось після 4-го циклу ($\text{pH} \sim 9,0$) і стабілізувалось після 7-го циклу ($\text{pH} = 8,8 \dots 8,85$). Ступінь хемосорбції H_2S і коефіцієнт масопередачі за pH в межах $10,2 \dots 8,8$ практично не змінювались.

Вивчено також вплив гідродинамічних чинників у хінгідронному методі очищення кисневмісних газів в лабораторних і промислових умовах. На основі результатів досліджень було визначено оптимальний гідродинамічний режим хемосорбції H_2S з кисневмісних газів : $V_{\text{лін}} = 12$ м/с, $S = 3,3$ шт/м, швидкість газу в абсорбері - $2 \dots 2,5$ м/с. За таких умов $K = (1,0 \dots 1,05) \times 10^{-5}$ кг/(м³·с·Па), а поглинальний розчин не потребував додаткової регенерації [121].

Дослідження стадії регенерації ХПР здійснювали, в основному, при розробці процесу очищення природного газу від сірководню гідрохіноним методом [112]. Було показано, що незважаючи на суттєву відмінність процесів очищення газів гідрохіноним і хінгідронним методами, оптимальна лінійна швидкість кінців ковша диспергатора в абсорберах ГАКД є однаковою для обох методів і становить 12 м/с, а кількість диспергаторів 3-4 шт/м [122,123]. Ця інтенсивність диспергування забезпечує таку швидкість абсорбції O_2 , яка не лімітує швидкості окиснення хемосорбованого H_2S в обох розчинах.

Швидкість регенерації хінгідронного поглинального розчину з вмістом 10 кг/м³ Na_2CO_3 , 5 кг/м³ хінгідрону і до 200 кг/м³ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в абсорбері ГАКД із збільшенням питомої витрати повітря приблизно до 20 м³/кг H_2S ($6,4$ моль O_2 /моль H_2S) зростає, а далі різко сповільнюється. При цьому майже прямо пропорційно зростає ступінь віддування H_2S . Значення питомих витрат повітря $18 \dots 20$ м³/кг було рекомендовано для процесу регенерації. За відносно невеликих ступенів регенерації $73 \dots 78\%$ (час регенерації до 70 с), концентрація H_2S у повітрі після регенератора є менше 20 мг/м³, відповідає санітарним нормам і таке повітря може бути викинуте в атмосферу. За концентрацій H_2S в розчині в межах $0,4 \dots 1,7$ кг/м³ швидкість процесу регенерації незначно залежить від

концентрації сірководню в розчині [116,123].

1.4.2 Стадія декарбонізації поглинального розчину

У системі $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ – газ має місце рівновага:



стан якої залежить від температури і вмісту CO_2 в газі. Як відомо, більшість безкисневих сірководневмісних газів містить певні кількості вуглекислого газу, який може поглинатись розчином, що призведе до зменшення рН поглинального розчину й зміни його властивостей:



Було встановлено, що наявність CO_2 в газі в межах 30...4000 Па не зменшує ступеня очищення кисневмісних газів від H_2S , позитивно впливає на ступінь перетворення хемосорбованого H_2S до сірки. За парціального тиску CO_2 в газі 30 Па і температури 293К рН розчину з концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 200 кг/м³ стабілізується в межах 8,8...8,9, а за 4000 Па – 8,7. Ступінь перетворення, відповідно, у першому випадку дорівнює ~ 10 %, а в другому - 8 % [116,124].

Утворення NaHCO_3 (за реакцією 1.27) порушує оптимальне співвідношення між карбонатом та гідрогенкарбонатом у ХПР і призводить до падіння сорбційної ємності розчину. Встановлено, що швидкість розкладу NaHCO_3 у ГАКД різко падає під час регенерації. За температури 34 °С середня швидкість розкладу (перші 5 хв.) становить $8,4 \times 10^{-3}$, а через 30 хв - тільки $1,01 \times 10^{-3}$ моль/(м³с), тобто падає приблизно у 8 разів [116].

Максимальний ступінь розкладу NaHCO_3 визначається температурою процесу. Під час десорбції повітрям в абсорбері ГАКД поглинального розчину з початковою концентрацією NaHCO_3 188 моль/м³ за температури 30 °С відбувається розклад солі на 70 %, а за 40 °С - на 73 %. Коефіцієнт масопередачі процесу (моль/(м³с×Па)) залежить від температури:

$$K = 7,34 \times 10^2 \times \exp[-209907(8,31 \times T)], \quad (1.28)$$

що вказує на дифузійну область протікання декарбонізації [124].

Оптимальною витратою повітря на декарбонізацію є 100...120 м³/м³ розчину.

Ця величина приблизно в 4...6 разів більша, ніж на окиснення хемосорбованого H_2S ($20...25 \text{ м}^3/\text{м}^3$). Перерахунок останньої за вмісту H_2S у поглинальному розчині $0,8...1 \text{ кг}/\text{м}^3$ дає значення $18...20 \text{ м}^3/\text{кг} \text{ H}_2\text{S}$ [124]. Тому процеси окиснення хемосорбованого H_2S і розкладу NaHCO_3 потрібно здійснювати в окремих абсорберах ГАКД і за різних умов.

1.4.3 Стадії виділення сірки й переробки відхідних тіосульфатних розчинів

Виділення сірки з розчину

Одержання цінних сортів сірки у процесах очищення газів від H_2S може впливати на рентабельність цих процесів, переводити їх із затратних у прибуткові. Теоретичні основи і технологію виділення із поглинального розчину сірки описано у роботах [116,125]. Згідно з ними для виділення сірки з ХПР можна застосовувати як осадження за допомогою коагулянтів, так і флотацію з уведенням у поглинальний розчин флотореагентів.

Встановлено, що сірка, утворена в процесі очищення, є дрібнодисперсною, має розмір частинок $2...3 \text{ мкм}$, заряд $-0,14...-0,15 \text{ В}$, дуже повільно осідає ($0,01...0,03 \text{ м}/\text{год}$) і практично не флотується. Пошуковими дослідженнями підібраний недорогий й активний коагулянт сірки - натрію алкілсульфат. Визначено "поріг" його коагуляції ($0,125 \text{ кг}/\text{м}^3$), його питому витрату ($2,5 \text{ кг}/\text{т}$ сірки) і швидкість осадження коагульованої сірки ($3 \text{ м}/\text{год}$). Результати досліджень були підтверджені в промислових умовах на дослідній установці очищення вентиляційних газів Роздільського ДГХП "Сірка"[116].

Флотореагентами для виділення сірки із поглинального розчину методом флотації можуть бути спінювач Т-66 та реагент-збирач гас. Оптимальною концентрацією спінювача в розчині є $0,01 \text{ кг}/\text{м}^3$ і реагенту-збирача - $0,03 \text{ кг}/\text{м}^3$. За цих параметрів кількість сірки, що переходить в пінний продукт, становить $90...92 \%$, а концентрація її в піні в 30 разів більша від концентрації її в розчині після флотації. Питома витрата флотореагентів становить: спінювача - $7 \text{ кг}/\text{т}$ сірки, реагенту-збирача - $20 \text{ кг}/\text{т}$ сірки. Внаслідок промивання флотаційної сірки спінювач практично повністю переходить у промивні води й може бути

повернутий у процес очищення, а збирач - тільки у випадку переробки її в рідку, грудкову чи кристалічну сірку [28]. Наявність спінювача і збирача в поглинальному розчині практично не впливає на хемосорбцію H_2S [116].

Утилізація відпрацьованого поглинального розчину

Утворення в процесі відхідних тіосульфатних розчинів і необхідність їх утилізації значно знижує техніко-економічні показники хінгдронного методу. У собівартості очищення газів від сірководню витрати, пов'язані з заміною відпрацьованого поглинального розчину, становлять 10...40 %. У роботі [116] описано результати досліджень та запропоновані методи утилізації компонентів відпрацьованого ХПР шляхом адсорбції хінгдрону активованим вугіллям і подальшого розділення тіосульфатно-содового розчину на складові з поверненням компонентів розчину у хінгдронний процес [2]. Доведено [126], що березове активоване вугілля (БАВ) можна ефективно використати для вилучення хінгдрону із відпрацьованого розчину. Виходячи із ізотерм адсорбції, процес сорбції хінгдрону із ХПР слід здійснювати за звичайних температур (288...303 К), а десорбції - за високих (~373 К). У процесі адсорбції доцільніше використовувати концентровані за хінгдромом розчини. Кінетичні залежності адсорбції хінгдрону БАВ вказують на внутрішньодифузійну область перебігу процесу. Це означає, що сорбент дрібніших фракцій застосовувати вигідніше, а гідродинаміка процесу особливої ролі не відіграє.

Було досліджено розчинність у системі $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ в ізотермічних умовах за температур 298, 323 і 373 К. Дійшли висновку, що інгредієнти розчину можна розділити, здійснюючи послідовно його випарювання і кристалізацію. Запропоновано два варіанти кристалізаційного розділення суміші, залежно від співвідношення між Na_2CO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, яке може значно відрізнитись в технологіях очищення кисневмісних і безкисневих газів від сірководню. За першим варіантом, якщо концентрація Na_2CO_3 в розчині 10 кг/м³ і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 200 кг/м³, випаровування проводять за 373 К. Далі розчин охолоджують до 298 К і в осад випадає $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Ступінь вилучення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ із розчину досягає 80,6%. Розчин, що залишився, повертають у цикл

очищення. За другим варіантом, вихідний розчин, що містить $50 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ і $200 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, випаровують у трикорпусній установці за $373 \dots 323 \text{ K}$, далі за 323 K відділяють осад $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, розчин охолоджують до 298 K і відділяють осад $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, а розчин повертають в цикл очищення. За другим варіантом, ступінь вилучення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дорівнює $93,1 \%$, а Na_2CO_3 - $88,6 \%$ [127].

На основі проведених досліджень разом з фахівцями Всесоюзного науково-дослідного інституту «Сірка» (тепер «Інститут ГІРХІМПРОМ», м. Львів) було розроблену технологію очищення вентиляційних газів від H_2S хінгідронним методом. Цю технологію було промислово впроваджено на 3-ох промислових установках, потужністю 30000 і 278000 м^3 повітря/год на Яворівському та 200000 м^3 повітря/год на Роздільському ДГХП "Сірка" [2]. Технологічна схема процесу наведена на рис. 1.2.

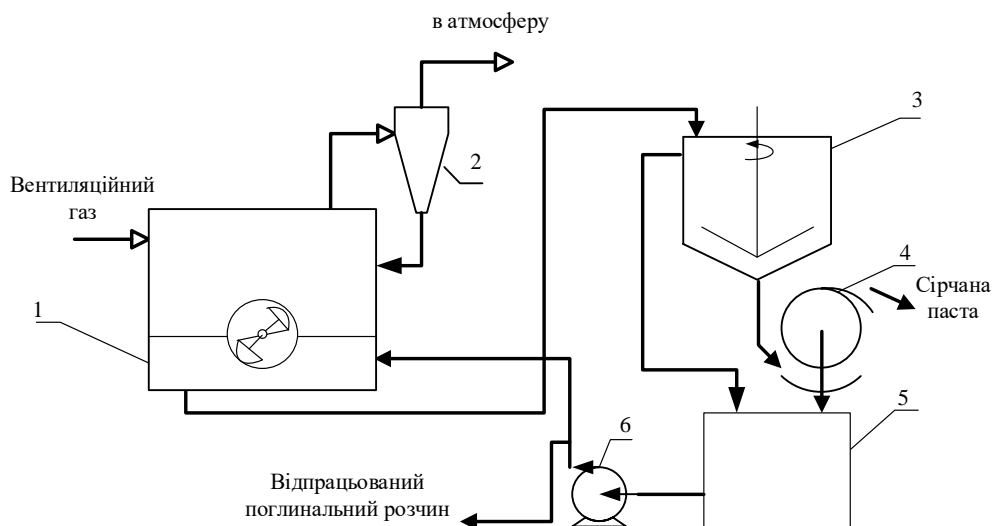


Рисунок 1.2 - Технологічна схема очищення кисневмісних газів від сірководню хінгідронним методом [2]

1 – абсорбер ГАЗД; 2 – краплевловлювач; 3 – відстійник; 4 – вакуум-фільтр; 5 – збірник поглинального розчину; 6 – насос.

Сірководневмісний газ подають у абсорбер ГАЗД (1), а протитечійно до нього – хінгідронний поглинальний розчин (ХПР). У абсорбері відбувається процес хемосорбції H_2S лужним поглинальним розчином. Хемосорбований H_2S частково окиснюється окисною формою хінгідронного окисника до сірки. За рахунок наявності O_2 у вентиляційному газі відбувається хінонооберт, тобто

багаторазова конверсія відновної форми хінгідронного окисника в окисну й наступне окиснення ним хемосорбованого H_2S до сірки. Очищений від H_2S вентиляційний газ через крапельловлювач (2) викидають в атмосферу.

Поглиналий розчин, що містить дрібнодисперсну сірку, самопливом надходить у відстійник (3). Сірчану пульпу направляють на вакуум-фільтр (4), а вже звідти пасту дрібнодисперсної сірки - на одержання спеціальних видів сірки. Фільтрат і освітлений розчин із відстійника (3) збирають у ємності (5), із якої насосом (6) подають на хемосорбцію H_2S в абсорбер (1). Для забезпечення постійності складу поглинального розчину частину його виводять із циклу і замінюють свіжим. Поглиналий розчин, що містить дрібнодисперсну сірку, самопливом надходить у відстійник (3). Сірчану пульпу направляють на вакуум-фільтр (4), а вже звідти пасту дрібнодисперсної сірки - на одержання спеціальних видів сірки. Фільтрат й освітлений розчин із відстійника (3) збирають у ємність (5), із якої насосом (6) подають на хемосорбцію H_2S в абсорбер (1). Для забезпечення постійності складу поглинального розчину частину його виводять із циклу і замінюють свіжим.

1.5 Технологія полімерної сірки з відхідних тіосульфатних розчинів

У роботах [128-131] представлено результати досліджень кислотного розкладу як модельних тіосульфатних розчинів, так і відхідних розчинів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, які утворюються в процесах хінгідронного та арсено-содового очищення промислових газів від H_2S . Взаємодія $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ із сильними мінеральними кислотами описується таким сумарним рівнянням:



Встановлено, що оптимальна концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ залежить від природи кислоти і, відповідно, дорівнює 350...400 (для HCl) і 200...220 кг/м^3 (для HNO_3). Показники процесу зростають із збільшенням концентрації кислот. Важливим технологічним чинником є температура процесу, яка для двох кислот HCl і HNO_3 має близькі значення – відповідно 311...315 і 314...322 К. У результаті розкладу

нітратною кислотою відхідних тіосульфатних розчинів, що містять хінгідрон, утворюється полімерна сірка, яка якісно відрізняється від продукту, отриманого із чистого $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [132-134]. Одержана сірка дрібнодисперсна, коричневого забарвлення, з поганою адгезією до елементів реактора, з розмірами частинок $10^{-2}\dots 10^{-1}$ мм, тоді як з хімічно чистого $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ отримується в'язка сірка, яка потребує подальшого диспергування [33].

Наявність хінгідрону у відхідному розчині сприяє збільшенню виходу сірки та вмісту в ній полімерної модифікації для обох кислот. Встановлено, що із збільшенням концентрації хінгідрону (від 1 до 5 $\text{кг}/\text{м}^3$) як у випадку застосування HCl , так і HNO_3 , інтегральний вихід продукту зростає практично прямолінійно в межах відповідно 86...91 та 46...55 %. При цьому в продукті, одержаному в середовищі HCl , вміст полімерної сірки та її термостабільність зростає відповідно до 47...48 і 76...77 % (на противагу 35 і 45...48 без хінгідрону). За результатами аналізу продуктів методами ІЧ- та ЕПР-спектроскопії встановлено, що хінгідрон відіграє роль стабілізатора макромолекул [128]. Отже, його можна повністю не вилучати з розчинів, а корелювати його вміст і забезпечувати високий вихід продукту та вміст полімерної складової в ньому.

Результати досліджень ефективності використання полімерної сірки, одержаної із відхідних тіосульфатних розчинів очищення газів від H_2S хінгідронним методом, як вулканізуючого агента, показали, що фізико-механічні характеристики гум, вулканізованих полімерною сіркою, відповідають високоякісним гумам, а ромбічною – низькоякісним. Полімерна сірка повністю приймає участь у вулканізації і не дифундує з об'єму зразка на поверхню, тоді як ромбічна лише на 60...70% [135].

Відхідні тіосульфатні розчини з вмістом хінгідрону доцільніше переробляти в полімерну сірку за допомогою HNO_3 : вміст полімерної складової зростає (92% проти 55,6% для HCl). За цінами 2007 р. орієнтовна розрахункова собівартість 1 т полімерної сірки, одержаної розкладом нітратною кислотою, склала 6753 грн, а ринкова вартість імпортової - 10...12 тис. грн [131].

Так як високого виходу полімерної сірки під час кислотного розкладу можна досягти з висококонцентрованих розчинів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (350...400 г/дм³), то постає необхідність встановлення можливості здійснення очищення газів від H_2S ХПР з високою концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Один з недоліків хінгідронного методу може стати його перевагою. Відкривається можливість для варіювання параметрами хінгідронного процесу для одержання дрібнодисперсної сірки або концентрованого тіосульфатного розчину – сировини для полімерної сірки, а точніше - двох продуктів з різним виходом.

1.6. Критичний аналіз масообмінної апаратури для хемосорбції газів

Сумарна швидкість гетерогенного хімічного процесу (хемосорбції газу поглинальним розчином) визначається швидкістю найповільнішої (лімітуючої) стадії. Для більшості гетерогенних реакцій у реальних технологічних процесах такою стадією є дифузійна стадія, яка забезпечує перенесення реагуючих речовин у зону реакції [136,137]. Спосіб контакту між рідинною і газовою фазами в масообмінних апаратах має величезне значення для досягнення низьких дифузійних опорів газової і рідинної фаз.

Абсорбційну техніку й типи контакту між газом та рідиною можна класифікувати за різними показниками. Серед класифікацій Рамма В.М., Литвиненка М.С., Кафарова В.В. та ін. [138-142], на наш погляд, класифікація Литвиненка М.С., найповніше описує масообмінну апаратуру й контакт між фазами з точки зору процесів масопередачі й дифузійних опорів фаз. У цій монографії абсорбційна техніка класифікована за способом контакту між рідинною і газовою фазами на апарати з : 1) розподілом рідини в об'ємі газу; 2) розподілом газу в об'ємі рідини; 3) рух газу над поверхнею, змоченою рідиною. В апаратах з розподілом рідини в об'ємі газу (апарати з форсунковим або механічним диспергуванням рідини) крапля рідини неперервно пролітає через нові шари газу, що сприяє швидкому оновленню поверхневого шару газу. Це зумовлює низький опір газової фази. В апаратах з розподілом газу в об'ємі

рідини (барботажні або пінні апарати) газова бульбашка неперервно барботує через нові шари рідини, що сприяє швидкому оновленню поверхневого шару рідини. Це зумовлює низький опір рідинної фази. Цього ж ефекту можна досягти в апаратах з розподілом рідини в газі, якщо утворюються дрібні краплі.

У світовій практиці у промислових процесах очищення безкисневих газів від сірководню рідинно-фазними окисними методами використовують різну масообмінну апаратуру [43]. При чому, вибір і подальше застосування апарату часто не має теоретичного підґрунтя, а зумовлений традиціями в тій чи іншій галузі промисловості або дозволяє реалізувати якісь додаткові завдання. Так, у широко розповсюдженому процесі LO-CAT з окисником на основі хелатних комплексів Заліза для очищення газів за низького тиску використовують пристрій Вентурі й барботажний абсорбер. У методі Giammarco-Vetrocoke з окисником на основі сполук Арсену часто використовують колонний розпилюючий абсорбер. У методах з окисниками на основі хінонних сполук переважно використовують насадкові абсорбери (методи Perox і Takahax) або барботажні колони з провальними тарілками (Stretford) [43]. Для регенерації поглинальних розчинів киснем повітря у більшості вищеописаних методів використовують громіздкі пустотілі колони або ємності, заповнені розчином, через які барботує повітря і паралельно флотує одержану сірку. Тоді одночасно реалізують два процеси : регенерації розчину і відділення сірки від нього, при тому часто втрачаючи величину інтенсивності хемосорбційного процесу.

У роботі [143] прописані рекомендації щодо вибору апаратів залежно від розчинності газів. Показано, що для добре розчинних газів основний опір зосереджено в газовій фазі і найефективнішим є форсунковий апарат, де газова фаза сильно турбулізована. Для погано розчинних газів основний опір створює рідинна фаза, тому найефективнішими є барботажні тарілкові апарати. Для систем з помірно розчинним газом (сірководнем), які контролюються опорами як газової так і рідинної фаз, було запропоновано використовувати насадкові колони. Відзначено, що турбулізація обох фаз у насадкових апаратах можлива при збільшенні швидкості газового потоку, густини зрошення і підбору

насадкових елементів [143]. Однак, насадкові абсорбери створюють розвинуту турбулентність переважно у газовій фазі [138].

У цілому, застосування того чи іншого масообмінного апарата для конкретного масообмінного процесу повинне бути результатом розгляду умов проведення цих процесів, які б задовольняли певні вимоги [138]. При тому звертають увагу на рівноважний тиск компонента над рідиною, відношення об'ємних витрат рідини й газу, тиск газу, гідравлічний опір апарату, час перебування компонентів в апараті, можливі зміни навантажень за рідиною і газом, масштаби виробництва, інтенсивність тощо.

Так як у процесах очищення кисневмісних газів від сірководню хінгидронним методом успішно використовували абсорбер ГАКД, то, очевидно, потрібно розглянути переваги і недоліки цього масообмінного апарату.

Абсорбер ГАКД складається з горизонтального корпусу, у нижній частині якого розміщено жолоб для рідини, над яким розташований повздожний вал з попарно розміщеними ковшоподібними диспергаторами (рис. 1.3) [2,144]. У процесі обертання валу ковші по чергову входять у рідину, захоплюють її з жолоба і в момент виходу з рідини диспергують її в об'єм апарату через щілини.

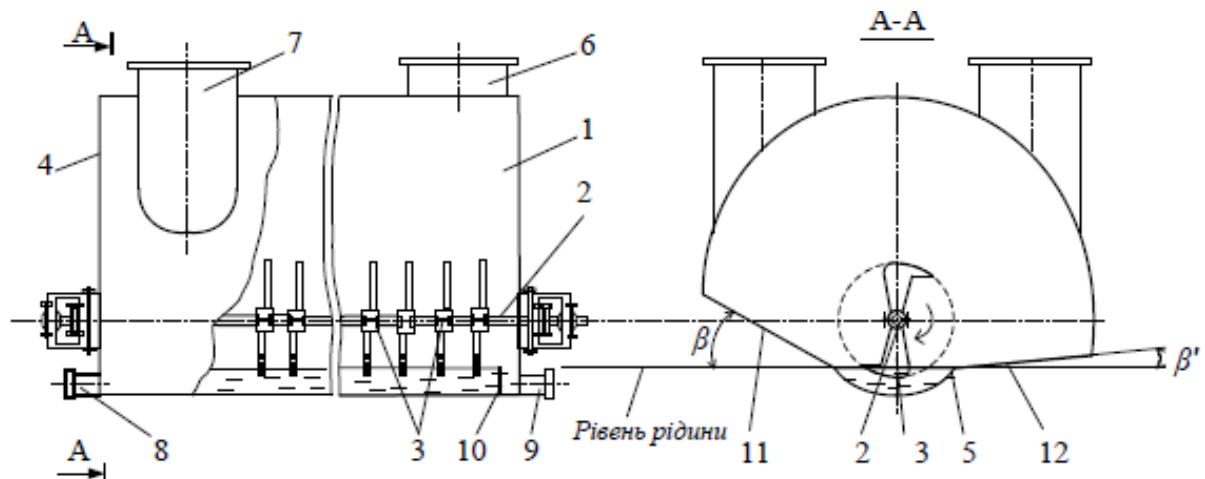


Рисунок 1.3 - Горизонтальний апарат з ковшоподібними диспергаторами [144]:

1 – корпус; 2 - вал; 3 – ковшоподібний диспергатор; 4 – торцева кришка; 5 – днище; 6, 7 – патрубки для введення і виведення газу; 8, 9 – патрубки входу і виходу рідини; 10 – переливний пристрій; 11, 12 – пластини днища

Апарат такого типу був розроблений Животовським А.Г., однак тоді для розбризування рідини використовувалась S-подібна трубка [145], яка, обертаючись, захоплювала рідину і розпилювала її через щілини на зовнішньому боці трубки. Скруберні камери з S-подібними розбризувачами почали застосовувати на Роздільському і Яворівському ДГХП «Сірка».

Недоліки, виявлені у процесі експлуатації, були проаналізовані й виправлені у роботах Яворського В.Т., Калимона Я.А., Лавриненка О.О., Знака З.О., Гелеша А.Б. [146-155]. Було запропоновано інший тип розбризувачів - ковшоподібні та встановлені оптимальні співвідношення між окремими елементами абсорбера: діаметр диспергатора ($D\delta$) залежить від діаметра абсорбера (Da) $D\delta = (0,3 \dots 0,35) \cdot Da$, діаметр завихрювача $dз = 0,25 \cdot D\delta$ [149, 154].

Ковшоподібний диспергатор містить два ковші, розміщених під кутом 180° на валу 5 (рис. 1.4). Кожен з ковшів складається з твірної (1), на якій прорізано отвори, завихрювача (2) та двох боковин (3). У результаті диспергування рідини формується крапельна завіса - стійка площина диспергування у вигляді вузького плоского факела. Однак за наявності у цій площині навіть невеликого сектора з меншою густиною крапельної завіси ефективність роботи ГАКД різко падає, зменшується ступінь очищення газів [155].

Визначення оптимальної конструкції ГАКД і режиму його роботи було здійснено на стендовій установці з використанням диспергатора промислових розмірів. Дослідження показали, що раніше запропонована конструкція ГАКД [156] круглого поперечного січення з нижнім розміщенням валу не може забезпечити рівномірної крапельної завіси. Технологічно доцільним поперечним січенням абсорбера є півколо, яке усічено з боку виходу диспергатора з рідини під кутом $\beta = 30 \dots 35^\circ$ відносно її рівня (рис. 1.3). Було модернізовано диспергатор за рахунок прорізання додаткових щілин в камері завихрення, яка спряжена з твірною (рис. 1.4) [155]. Характеристиками промислового зразка є такі: діаметр диспергатора $D\delta = 1200$ мм; ширина ковша $b = 60 \dots 90$ мм; глибина занурення $h = 110 \dots 120$ мм; оптимальне число щілин на диспергаторі – 52 шт; ширина щілин – 2 мм, лінійна швидкість руху кінців диспергатора – $10 \dots 12$ м/с.

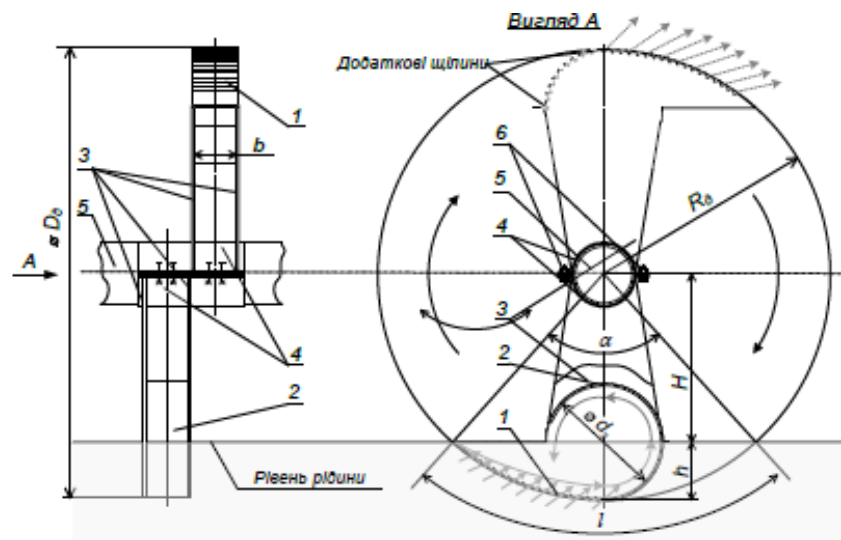


Рисунок 1.4 - Схема ковшоподібного диспергатора [144,155]:

1 – твірна; 2 – завихрювач; 3 – боковини; 4 – муфта; 5 – вал; 6 – кріплення;
 h – глибина занурення диспергатора в рідину; Dd – діаметр диспергатора; $dз$ – діаметр завихрювача.

У роботі [144] було обґрунтовано, що абсорбер ГАКД має ряд переваг у порівнянні з відомими апаратами системи газ-рідина. Головними перевагами є:

- підведення енергії безпосередньо до крапель рідини, які одержують значну початкову швидкість, що різко зменшує опір з боку газової плівки і сприяє кращому контакту між фазами, та багаторазове диспергування рідини в об'єм газового потоку, що дає змогу зреалізувати пульсаційний рух середовища;
- формування вторинної крапельної завіси в результаті зіткнення диспергованих краплин із стінками апарата та між собою, відбувається багаторазове утворення, дроблення та коалесценція крапель у вільному об'ємі апарата, що оновлює міжфазну поверхню й різко інтенсифікує масоперенос;
- регулювання в широкому діапазоні відносної швидкості руху фаз через зміну інтенсивності диспергування, питомої витрати диспергованої рідини, дисперсності крапель, відношення витрат рідинної й газоподібної фаз;
- можливість створення як проти-, так і прямотечійного режиму роботи;
- можливість розташування на горизонтальному валу декількох диспергаторів, що забезпечуватиме ступеневий контакт по довжині апарату;
- досвід промислового застосування апарата.

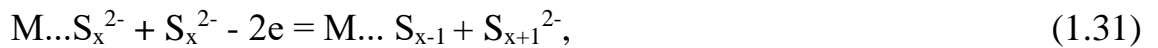
1.7 Аналіз можливих електрохімічних процесів у ХПП

1.7.1 Електрохімія сполук сірки

Для Сірки характерними є ступені окиснення -2; 0; +4; +6 [2, 158]. У водних розчинах можуть існувати сірководень і сульфіді (H_2S , HS^- , S^{2-}), полісульфіди (S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} , S_5^{2-}), тіосульфат ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HS_2O_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), тіонати і тіоніти ($\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, HS_2O_4^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$), сульфитна кислота і сульфіти (H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-}), сульфатна кислота і сульфати (H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-}), пероксосульфати ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SO_5^{2-}).

Питанню анодного окиснення сульфідної сірки присвячено багато робіт [159-171]. Досліджено окиснення натрію сульфідіду на платині, вуглецевих матеріалах, дисперсному золоті, ртуті та ін. Показано, що в різних умовах окиснення (рН, потенціал аноду тощо) основним продуктом є сірка, а також утворюються полісульфіди, сульфат, дитіонат і тіосульфат. Електрод покритий шаром сірки, пасивується, в результаті чого потенціал підвищується й починається виділення кисню та окиснення сірки до SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Відновлення активності електроду можливе при розчиненні сірки (з утворенням полісульфідів), її окисненні або відновленні. Розряд молекул води або гідроксид-іонів на аноді також сприяє очищенню його поверхні, а атомарний кисень приймає участь в окисненні сульфід-іонів з одержанням сірки.

Охарактеризовано три області потенціалів +0,7...+ 0,9 (1), +0,9...+ 2,1 (2) та +1,6...+ 2,5 В (3) (відносно окисно-ртутного електрода), які відповідають трьом різним станам електрода, які впливають на природу кінцевих продуктів. Так, у області 1 утворюється практично тільки полісульфід; в області 2 - полісульфід, сульфат і тіосульфат, причому з ростом потенціалу вихід сульфідіду падає, а сульфату зростає, в області 3 утворюється практично тільки тіосульфат. Дитіоніт не утворюється. Запропоновано [159] такий механізм процесів. Для всіх металів, крім платинованої платини, $n=2$ і відбувається адсорбція іона S_x^{2-} на поверхні електрода, розрядження цього адсорбованого іону (лімітуюча стадія) і регенерація адсорбованого комплексу:



У випадку платинованої платини (n=1) адсорбція супроводжується частковою нейтралізацією заряду іона S_x^{2-} :



Дослідження окиснення сульфідів часто застосовують для вивчення корозійних процесів [172,173]. Методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) встановлено окисно-відновні реакції Сірки у розчині Na_2S на інертному склографітовому електроді [172]. Дійшли висновку, що окиснення відбувається з виділенням сірки та наступною повільною реакцією утворення полісульфіду, а відновлення – розрядження полісульфід-іонів із попередньою їх адсорбцією.

Окиснення сірководню у неводних середовищах (CH_3CN , CH_2Cl_2 , ДМФА) відбувається з утворенням нестабільного катіон-радикала сірководню, який фрагментується з відривом протона [174]



Крім електрохімічної активації H_2S можна здійснювати також його хімічну активацію (хінонами) або комбіновану - електрохімічну й хімічну. З використанням радикала $HS \cdot$ можна одержати молекулярну сірку або здійснювати, наприклад, тіоловання органічних сполук. Так вдалось розробити препаративні методи синтезу тіофенолу, тіокрезолів, тіолів, аліфатичних та ароматичних сульфідів, тіопіранів і солей тіопірилію у м'яких умовах [174,175].

Крім сірководню, у ХПР присутній натрію тіосульфат, який також може електрохімічно окиснюватись [133,159,176,177]. Дослідження електрохімічної поведінки розчинів $Na_2S_2O_3$ (0,12...0,62 моль/дм³) методом ЦВА показало, що на катодній кривій ЦВА розчину з рН=4...5 не спостерігається піку струму відновлення, а на анодній кривій є два піки (1,18 В і 1,42 В, н.к.е.). Перший відповідає окисненню тіосульфату до тетратіонату, а другий - до сульфату. Повторна розгортка в катодний бік дає два піки за потенціалів -0,46 і -0,83 В, що

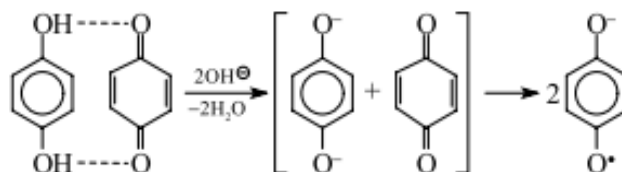
відповідають відновленню тетрагідрату і сірки, відповідно [177].

Очевидно, що електроліз ХПР, насиченого сірководнем, буде відбуватись з одержанням сірки, яка блокуватиме поверхню електродів. Крім того, інші сполуки Сірки, які присутні чи можуть утворюватись під час хінгідронного процесу, з різним виходом будуть анодно окиснюватись на аноді. Одержані сірковмісні продукти будуть забруднювати ХПР.

1.7.2 Електрохімічні процеси в системах хінон – гідрохінон

Окисно-відновні властивості системи хінон-гідрохінон відомі давно і, насамперед, як хінгідронного електрода для визначення рН [178]. Хінонні сполуки (похідні бензо-, нафто-, антра- та інших хінонів) знаходять широке застосування у літій-іонних джерелах струму, сенсорах, в органічному синтезі, у фармакопії для створення препаратів для боротьби з раком тощо [179-183].

Відомо, що окиснення гідрохінону чи відновлення хінону є двоступеневим одноелектронним процесом з утворенням проміжного аніон-радикала семіхінону [184]. Під час взаємодії хінгідрону з лугами відбувається втрата двох протонів і також утворюється усереднений семіхінон [113,185]:



Окисно-відновні процеси з участю семіхінонів вже реалізуються в одну стадію одноелектронного процесу. Енергетичний бар'єр такого процесу буде нижчим ніж двостадійного чи одностадійного двоелектронного механізму.

Дослідження властивостей системи хінон – гідрохінон представлені у багатьох працях [186-194]. Експериментально встановлені кінетичні рівняння для окисно-відновних реакцій на Pt-електроді в системі хінон – гідрохінон. Повільною стадією, як в кислих, так і в лужних розчинах, є приєднання першого електрона адсорбованою частинкою. Через неоднорідність поверхні Pt-електрода в кінетичних рівняннях проявляються дробові степені у концентрації реагуючих речовин [186,187]. Швидкість електрохімічних процесів в системі

хінон – гідрохінон лінійно зменшується при збільшенні логарифма концентрації абсорбованих нейтральних молекул, катіонів і аніонів, що не приймають участь в електрохімічній реакції. Досліджено основні закономірності адсорбції гідрохінону на платиновому електроді. Показано, що адсорбція визначається бензолним кільцем і взаємодія хемосорбованої молекули з поверхнею Pt електроду настільки сильна, що вона губить можливість до редокс-переходу хінон - гідрохінон [188,189]. Також були вивчені окисно-відновні властивості хінонних сполук на золоті [190,191] та інших матеріалах.

Для досліджень окисно-відновних властивостей різних хінонних сполук, зокрема антрахінонних [192-194], часто використовували метод ЦВА. Однак більшість цих досліджень здійснені у буферних розчинах або за невисоких рН. Крім того, хінгідронний окисник, який утворюється в результаті олігомеризації хінгідрону, є сумішшю речовин [2,113], а результати досліджень індивідуальних речовин не можуть безпосередньо переноситись на їхні суміші.

1.8 Загальні підсумки. Визначення мети і завдань дисертаційної роботи

На підставі огляду джерел інформації можна зробити такі висновки.

1. Процеси переробки нафти, газу і вугілля є основними джерелами одержання безкисневих сірководневмісних газів, які використовують як паливо або вуглеводневу сировину. Світове виробництво сірки у 2018 р. склало 65,8 млн. т, з яких 29,9 було одержано з нафти, 34,0 з природних газів і 1,9 – з інших джерел. В останні роки в загальному балансі сірководневмісних газів зростає частка біогазу, що утворюється з відновлювальних джерел.
2. Теорії й практиці відома велика кількість методів очищення газів від сірководню. Їхні техніко-економічні оцінки відрізняються між собою, оскільки залежать від умов здійснення процесу, складу газу, апаратурного оформлення, кон'юнктури ринку тощо й тому можуть порівнюватись з певним застереженням.
3. Найпоширенішим промисловим способом очищення високодебітних безкисневих газів у газо- й нафтопереробній галузях промисловості є

комбінація етаноламінових методів очищення газів із методом Клауса для одержання сірки з H_2S . Основними недоліками цієї комбінації є багатостадійність та недосконалість у екологічному відношенні. Крім того, методом Клауса одержують, переважно, грудкову сірку, яка має невисокі якість і споживчу цінність. Використання цього комплексу технологій для очищення газів із низькодебітних джерел є часто технологічно і економічно невиправдане. Через брак відповідних технологій в Україні такі гази часто використовують тільки як паливо, забруднюючи при тому довкілля шкідливими викидами.

4. Актуальним є залучення новітніх технологій очищення газів – рідинно-фазних окисних, мембранних, електрохімічних чи біологічних. Технології з одночасним одержанням цінних модифікацій сірки зможуть значно зменшити собівартість очищення газів від H_2S . Перспективним є одержання сірки у формі дрібнодисперсної й полімерної модифікацій.
5. Глибокий аналіз стадій хінгідронного методу очищення вентиляційних (кисневмісних) газів від H_2S дав змогу сформуванню двох основних напрямків досліджень для адаптації методу для очищення природних і технологічних (безкисневих) газів. Перший це аргументований вибір масообмінної апаратури для хемосорбції H_2S з газів і O_2 з повітря поглинальним розчином та дослідження очищення промислових безкисневих газів різного типу, складу й умов у вибраній. Другий - дослідження, спрямовані на зменшення недоліків, які були виявлені під час розробки й експлуатації хінгідронного методу очищення кисневмісних газів, передусім, утворення відхідних тіосульфатних розчинів (до $200 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), які потребують утилізації.

Мета дисертаційної роботи полягає в розвитку теоретичних основ і технологій очищення безкисневих (природних і технологічних) газів від сірководню хінгідронними окисними системами для збільшення їх технологічної і техніко-економічної ефективності.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- здійснити моніторинг ресурсів і складу сірководневмісних газів, які потребують очищення й можуть бути сировиною для одержання S чи її сполук;

- критично проаналізувати стадії хінгідронного процесу очищення газів від H_2S з огляду збільшення селективності щодо сірки та підвищення ефективності масообмінного обладнання на стадіях хемосорбції сірководню з газів і регенерації хінгідронного поглинального розчину;
- дослідити взаємну розчинність компонентів хінгідронного поглинального розчину (ХПР) та його фізико-хімічні властивості в межах ефективних концентрацій інгредієнтів і на основі цього теоретично обґрунтувати вибір масообмінної апаратури для процесу очищення газів;
- дослідити вплив умов приготування хінгідронної окисної системи (ХОС), як базової для приготування ХПР для очищення безкисневих газів від H_2S , на її основні фізико-хімічні й окисно-відновні властивості;
- експериментально вивчити рівновагу в системі сірководень - ХПР;
- розробити математичну модель процесу хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином на стадії очищення газу;
- експериментально дослідити хемосорбцію сірководню з безкисневих газів хінгідронним поглинальним розчином у різних типах масообмінних апаратів та вплив газоподібних домішок, які містяться у цих газах, на їх очищення;
- розробити математичну модель процесу хемосорбції кисню з повітря хінгідронним поглинальним розчином на стадії його регенерації;
- експериментально дослідити вплив різних факторів на хемосорбцію O_2 з повітря ХПР у різних типах масообмінних апаратів та вплив домішок, які містяться у вуглеводневих газах, на регенерацію поглинального розчину;
- дослідити процеси електрохімічної регенерації ХПР;
- розробити варіанти технологічних схем очищення газів від сірководню з одержанням наперед заданого продукту – дрібнодисперсної сірки чи тіосульфатного розчину – сировини для одержання полімерної модифікації сірки; на підставі розрахунків основних техніко-економічних показників розроблених технологій оцінити їх ефективність.

Основні положення цього розділу викладено в публікаціях [4, 5, 7, 19, 20, 22, 30, 33, 36, 38, 39, 61].

РОЗДІЛ 2

ОПИС ЛАБОРАТОРНИХ УСТАНОВОК, МЕТОДИК ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АНАЛІЗІВ

2.1. Дослідження фізико-хімічних властивостей поглинальних розчинів

Дослідження густини й в'язкості розчинів за різних концентрацій натрію карбонату, натрію тіосульфату, натрію гідрогенкарбонату й хінгідрону за різної температури визначали ареометричним та віскозиметричним методами.

Внутрішній діаметр капіляра віскозиметра складав 0,99 мм. Кінематичну в'язкість визначали за формулою, мм²/с:

$$v = \frac{g}{9,867} \cdot T \cdot K, \quad (2.1)$$

де g – прискорення вільного падіння, м²/с; T – час протікання рідини, с; K – стала віскозиметра, мм²/с² ($K=0,08103$).

Динамічну в'язкість розчину μ розраховували за формулою, Па·с:

$$\mu = v \times \rho, \quad (2.2)$$

де v – кінематична в'язкість, мм²/с; ρ – густина розчину, кг/м³.

Значення рН розчинів визначали рН-метром рН-673 М, окисно-відновний потенціал – за допомогою потенціостата ПИ-50-1-1, поверхневий натяг розчину - методом «відриву кільця».

2.2 Дослідження окисно-відновних властивостей і процесів у хінгідронних окисних системах методом вольтамперометрії

Дослідження окисно-відновних процесів у хінгідронному розчині здійснювали вольтамперним методом [195]. Визначення стаціонарних окисно-відновних потенціалів та знімання поляризаційних кривих здійснювали за допомогою потенціостата ПИ50-1-1 у закритій комірці. Використовували триелектродну систему (рис. 2.1): робочий (площа 0,84 см²) і допоміжний електроди – платинові, порівняння – хлоридсрібний електрод (х.с.е., Ag/AgCl).

Перед дослідженнями платинові електроди знежирювали в ацетоні, травили у 10% розчині HNO_3 та промивали в проточній і дистильованій водах.

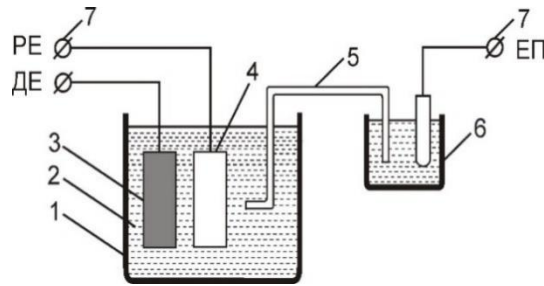


Рисунок 2.1 - Схема установки для поляризаційних досліджень :

1 – електрохімічна комірка; 2 – розчин електроліту; 3 – допоміжний електрод (ДЕ); 4 – робочий електрод (РЕ); 5 – капіляр Луггіна; 6 – електрод порівняння (ЕП); 7 – відповідні клеми потенціостата.

Поляризаційні криві платини знімали в поглинальних розчинах складу, г/дм^3 : 1 - хінгідрону (х/г) 5, Na_2CO_3 10; 2 - х/г 5, Na_2CO_3 10, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 200. Швидкість розгортки потенціалу становила 0,08 мВ/с. Спочатку здійснювали катодну поляризацію в розчині хінгідрону, а після визначення потенціалу електрода при розімкненому колі та додаванні необхідних компонентів – анодну. Для приготування ХІР складу, г/дм^3 : хінгідрону 5 і Na_2CO_3 10 з вмістом і без вмісту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 200, використовували дистильовану воду та реактиви марки “хч”.

Цим же методом вивчали окисно-відновну поведінку сульфідних розчинів, одержаних абсорбцією H_2S 15% розчином NaOH . Для зменшення окисної дії кисню повітря досліджуваній розчин заливали в електрохімічну комірку, попередньо продутому азотом. Умови здійснення досліджень: температура - 20°C , швидкість розгортки потенціалу - 20 мВ/с. Потенціал електрода змінювали від - 2,0 до +2,0 В.

2.3 Методики визначення окисно-відновних властивостей хінгідронних окисних систем під час їх приготування

Для оцінки зміни окисно-відновних властивостей хінгідронної окисної системи ХОС використовували електрохімічний метод – метод циклічної

вольтамперометрії (ЦВА). Роль окисника й відновника в цьому методі відіграють електроди, а величина потенціалу електрода, за якого сполука окиснюється або відновлюється, є надійною характеристикою його окисно-відновної здатності. Із циклічних вольтамперограм можна зробити висновок, наскільки легко хінгідрон або інші сполуки окиснюються і відновлюються [195].

У дослідженнях використовували потенціостат ПИ-50-1.1. Електроди – платинові, електрод порівняння - хлорид-срібний. Площа робочої поверхні електрода - 0,84 см². Умови здійснення досліджень: температура – 20 °С, швидкість розгортки потенціалу - 20 мВ/с, напрям розгортки – в анодний бік.

Для приготування досліджуваних розчинів використовували хінгідрон класифікації «хч» (ТЗОВ «Сфера Сім», м. Львів). Лужність досліджуваних розчинів вимірювали рН-метром рН-373М. Методи IR та UV-viz спектроскопії застосовували як допоміжні для пояснення змін окисно-відновних властивостей. Спектри знімали на приладах Specord M 80 та Specord M 40, відповідно. Спектри хінгідрону знімали в таблетці з KBr, а розчинів олігомерів - в тонкій висушеній плівці на скельцях KBr.

2.4. Установа для визначення рівноважного парціального тиску сірководню над хінгідронними поглинальними розчинами

Вивчення рівноважних концентрацій сірководню в системі хінгідронний поглинальний розчин – H₂S – інертний газ (азот) здійснювали статичним методом на лабораторній установці, наведеній на рис. 2.2.

Установа для досліджень рівноваги сорбції складалась із вузлів приготування азото-сірководневої суміші, насичення сірководнем хінгідронного поглинального розчину та відбору проб газу і його аналізу. Насичення поглинального розчину сірководнем здійснювали в системі з двох конічних колб (10) і (13), обладнаних барботерами та верхніми і нижніми штуцерами. Спочатку заливали хінгідронний поглинальний розчин у верхню колбу. Після цього колби герметично закривали і з'єднували між собою шлангами, як показано на рисунку.

Потім через них продували азот з балона 9 для витіснення повітря.

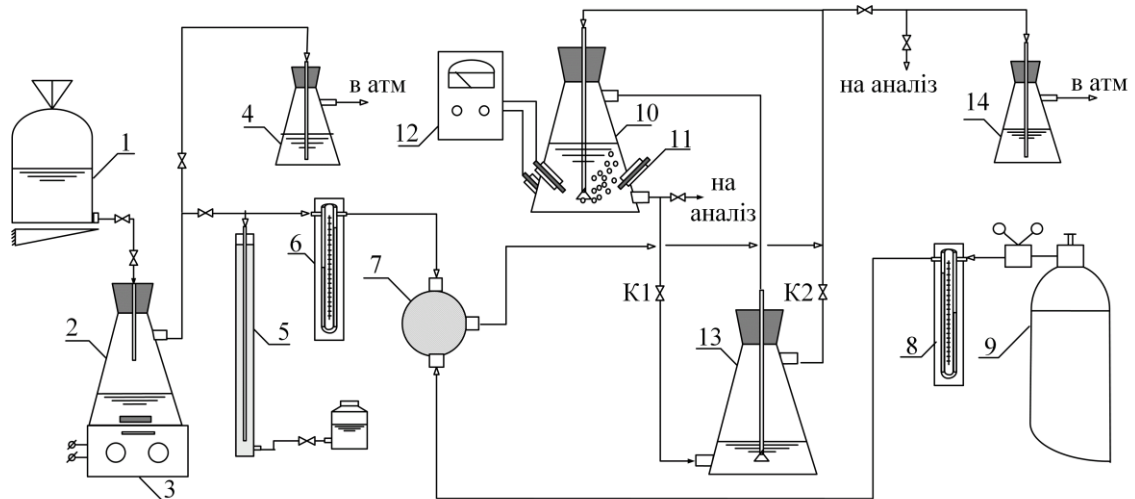


Рисунок 2.2 - Схема лабораторної установки:

1 – напірна ємність з сульфатною кислотою; 2 – колба з розчином натрію сульфіді; 3 – магнітна мішалка; 4, 14 – санітарні ємності з підкисленим розчином KMnO_4 ; 5 – маностат; 6, 8 – реометри; 7 – змішувач; 9 – балон з N_2 ; 10, 13 – колби з поглинальним розчином; 11 – термометр; 12 – рН-метр

Через поглинальний розчин у колбі 10 пропускали певний об'єм азото-сірководневої суміші, витрату якої контролювали реометром 6. Відкривали крани (K1) та (K2) і розчин із колби 10, спершу розташованої вище, перетікав у колбу 13, розташовану нижче. Відтак газ з колби 13 барботував через поглинальний розчин, що залишався у колбі 10. Після того, як розчин перетік з колби 10 у колбу 13, останню піднімали і повторювали вказані вище дії до досягнення сталого значення рН розчину. Після цього аналізували газову та рідинну фази на вміст сірководню. Під час кожного відбору проб кількість сірководню в системі зменшувалась, що давало змогу ще декілька разів визначати рівноважні концентрації сірководню без заміни рідинної фази.

Дослідження здійснювали за початкових концентрацій Na_2CO_3 10, 30 і 50 кг/м^3 (94,34, 283,0 і 471,7 моль/м^3 , відповідно). Решту параметрів були сталими: температура – 298 К, вміст у розчині, кг/м^3 : хінгідрону – 5; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 250.

Сірководень одержували дозуванням 20 % розчину сульфатної кислоти в ~10 % розчин натрію сульфіді [196]. Хінгідронні поглинальні розчини готували розчиненням відповідних кількостей Na_2CO_3 і хінгідрону (мольне

співвідношення 2:1) у дистильованій воді. Вистоювали одержані розчини 7 діб за доступу повітря і періодичного перемішування. Після цього у розчин додавали інші компоненти для досягнення відповідних концентрацій. Всі реактиви були класифікації «хч». Аналіз газової і рідинної фаз здійснювали йодометричним методом [197,198].

Ступінь насичення розчину (α , %) розраховували, як відношення кількості NaHS (моль) у розчині до початкової кількості Na_2CO_3 (моль). За значенням концентрації H_2S в газовій фазі розраховували його рівноважний парціальний тиск над хінгідронними розчинами (p^* , Па). Розрахунок парціального тиску H_2S над карбонатними розчинами проводили за відомими значеннями константи рівноваги [139]. Константу рівноваги K , яка описує рівновагу реакції хемосорбції сірководню карбонатним розчином розраховували за рівнянням :

$$K = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}, \quad (2.3)$$

2.5. Установа для дослідження процесів хемосорбції газів у ГАКД

Дослідження хемосорбції H_2S з природного газу здійснювали на лабораторній установці (рис. 2.3), основним апаратом якої був горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами діаметром 0,5 м, довжиною 0,5 м і двоковшовим диспергатором діаметром 0,2 м. Абсорбер був виготовлений із сталі 12X18H10T. Обертання валу з диспергатором здійснювали електродвигуном за допомогою ремінної передачі. Число обертів валу з ковшоподібними диспергаторами встановлювали підбором діаметрів шківів і перевіряли тахометром.

Сірководень одержували розкладом розчину натрію сульфідіду 20%-ю сульфатною кислотою і зберігали у газгольдері. Хінгідронний поглинальний розчин готували з попередньо одержаного в спеціальних умовах ХОС (концентрату) з співвідношенням компонентів натрію карбонат : хінгідрон = 2:1. До концентрату добавляли розраховані кількості компонентів для одержання розчинів з заданими концентраціями.

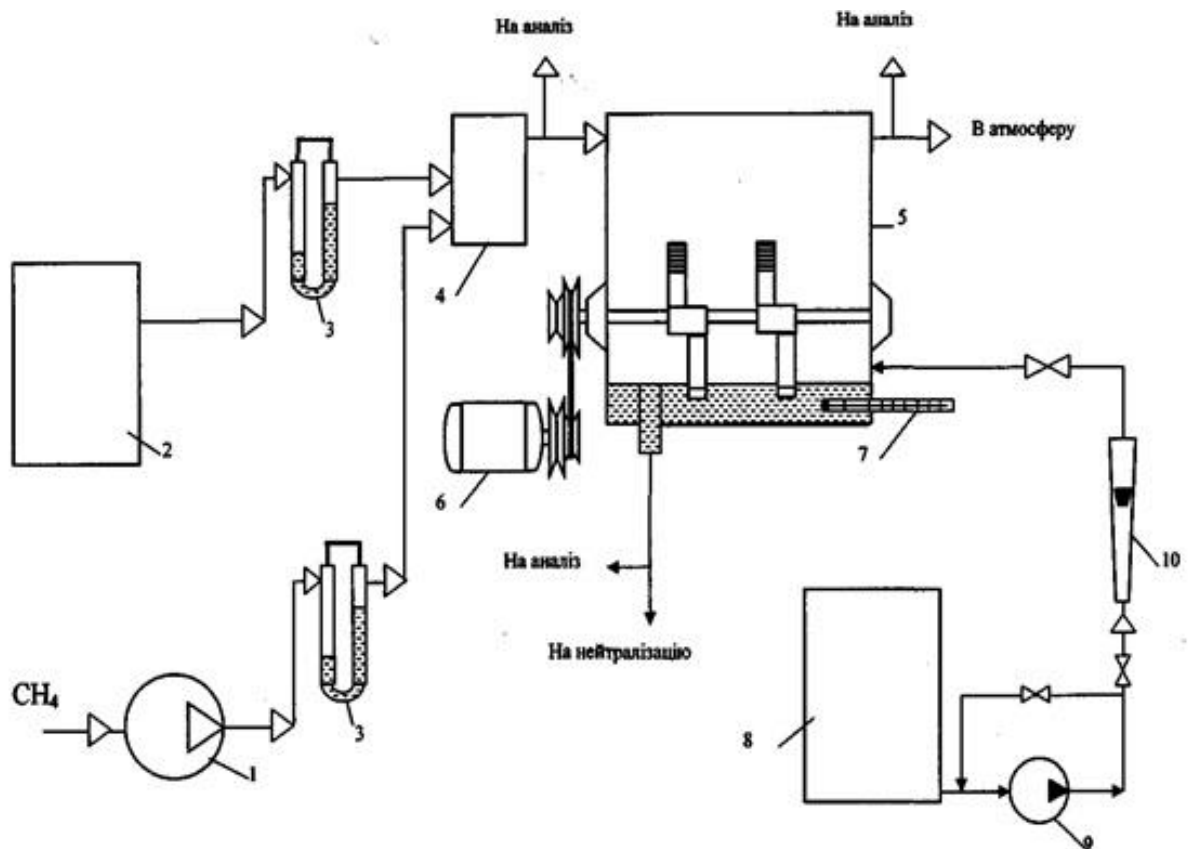


Рисунок 2.3 - Схема лабораторної установки з абсорбером ГАКД :

1 – компресор; 2 – газгольдер; 3 – реометри; 4 – змішувач; 5 – абсорбер ГАКД; 6 – електродвигун з приводом; 7 – термометр; 8 – ємність з поглинальним розчином; 9 – насос; 10 – ротаметр

Спочатку встановлювали задану витрату поглинального розчину, який надходив у абсорбер 5, і заповнювали його цим розчином до рівня, за якого диспергатори занурювались на глибину 0,012 м. Природний газ і сірководень із заданими витратами подавали у змішувач 4. Момент вмикання двигуна 6, який обертає вал з диспергаторами, вважався початком досліду. Відбір проб газу починали після того, як з апарату зливалось 0,012...0,015 м³ поглинального розчину, оскільки пошукові дослідження показали, що власне після цього в камері встановлюється усталений режим масопередачі. Концентрацію H₂S визначали йодометричним методом [197].

На підставі одержаних даних визначали ступінь хемосорбції H₂S із газу поглинальним розчином (α , %) і коефіцієнт масопередачі (K, кг/м³·с·Па). Рушійну силу процесу хемосорбції сірководню визначали, як середнє логарифмічне

різниці між парціальним тиском H_2S на вході й виході із апарату.

Після кожного досліду відпрацьований розчин регенерували за подавання повітря в цьому ж абсорбері. Регенерацію поглинального розчину проводили, як було встановлено попередніми дослідженнями, за питомої витрати повітря $100 \text{ м}^3/\text{м}^3$ розчину, часу регенерації 25 хв, температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$. За рахунок зв'язування Na_2CO_3 і часткового окиснення хемосорбованого H_2S до $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ знижувалась загальна лужність поглинального розчину. Тому перед кожним новим дослідом додаванням натрію карбонату до поглинального розчину доводили загальну лужність до однакової величини.

Дослідження регенерації хінгідронного поглинального розчину також здійснювали на цій же установці (рис. 2.4). Тільки для досліджень застосовували поглинальний розчин (об'єм розчину $2,75 \text{ дм}^3$), який був попередньо насичений сірководнем в атмосфері азоту (для запобігання окиснення киснем повітря) до певної його концентрації у спеціальній ємності.



Рисунок 2.4 - Фотографія установки для регенерації розчину

Поглиняльний розчин із заданим вмістом хемосорбованого сірководню ($1 \dots 3 \text{ кг}/\text{м}^3$ залежно від концентрації натрію карбонату) перетискали з цієї ємності у регенератор – абсорбер ГАКД, у якому здійснювали окиснення хемосорбованого сірководню киснем повітря. Встановлювали потрібну витрату повітря, яке подавали компресором, відбирали початкову пробу розчину і вмикали електромотор б. Момент вмикання компресора, який подавав повітря, і

двигуна, який обертає вал з диспергаторами, вважався початком досліду. Через певний час заміряли температуру, відбирали проби газу на виході з абсорбера і розчину. Останні аналізували на рН, ЕРС, загальну лужність, вміст сульфідів й тіосульфату в початковому розчині.

2.5.1 Методика визначення загальної лужності (Na_2CO_3 , NaHCO_3) в поглинальному розчині рН – метричним титруванням

Хінгідронний поглинальний розчин містить Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2S і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сода Na_2CO_3 у водному розчині гідролізує:



Для визначення вмісту карбонатів потрібно знайти точки еквівалентності NaOH і NaHCO_3 на диференціальних кривих кислотно-основного титрування. Перший пік на кривих відповідає вмісту (г/екв) NaOH в розчині, а другий – загальній лужності розчину.

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{П1}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{розчину}}}, \quad (2.5)$$

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2N_{\text{NaOH}}, \quad (2.6)$$

$$N_{\text{NaHCO}_3} = \frac{(V_{\text{П2}} - V_{\text{П1}}) N_{\text{HCl}}}{V_{\text{розчину}}}, \quad (2.7)$$

$$N_{\text{NaHCO}_3}^{\text{вільн}} = N_{\text{NaHCO}_3} - N_{\text{NaOH}}, \quad (2.8)$$

де $V_{\text{П1}}$ – кількість HCl , яка відповідає першому піку, мл; N_{HCl} – нормальність розчину HCl ; екв/л; $V_{\text{розчину}}$ – об'єм розчину, взятий на титрування, мл, $V_{\text{П2}}$ – кількість HCl , яка відповідає другому піку, мл.

Загальна лужність розчину :

$$N(\Sigma_{\text{лужн}}) = \frac{V_{\text{П2}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{розчину}}}. \quad (2.9)$$

Концентрації Na_2CO_3 і NaHCO_3 в розчині (г/дм³) обчислювали за формулами:

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 53, \quad (2.10)$$

$$C_{\text{NaHCO}_3} = N_{\text{NaHCO}_3}^{\text{вільн}} \cdot 84. \quad (2.11)$$

2.6 Установа для досліджень хемосорбції H_2S з газів у барботажній колоні

Дослідження здійснювали на лабораторній установці, схема якої зображена на рис. 2.5. Основним апаратом установки була абсорбційна колона - скляна труба висотою 300 мм і діаметром 80 мм, оснащена фільтром Шотта № 4 (висотою 43 мм та об'ємом 60 см³), який імітував одну барботажну тарілку. Колона споряджена термометром і штуцерами для підведення та виведення рідинної й газової фаз. Повітряно- (або азото-) сірководневу суміш готували змішуванням газів з H_2S , одержаним розкладом розчину натрію сульфідру розчином H_2SO_4 . Досягнувши стабільної витрати сірководню, потік газу направляли через маностат (5) і реометр (6) на змішування з повітрям (азотом) у змішувач (7), заповнений скляними трубками довжиною 30...50 мм. Повітря компресором (9) (або азот з балону) подавалось через реометр (8) у змішувач (7). Одержана газова суміш надходила в абсорбер (11) через вловлювач розчину (10).

В абсорбері відбувалася хемосорбція H_2S з газу поглинальним розчином. Нагрітий до певної температури поглинальний розчин з ємності (12) (об'ємом 10 дм³), яка була оснащена комбінованим пристроєм – термостатом з електронагрівальними елементами (13), регулятором температури-термометром (14) та мішалкою (15) і насосом (16) – подавали у верхню частину абсорбера (11). Витрату розчину контролювали ротаметром (18). Викидні гази після абсорбера подавали на санітарне очищення в колбу (4). Розчин з абсорбера через гідрозатвор зливався в ємність (12).

Значний об'єм хінгідронного розчину у поглинальній системі забезпечував умовну сталість його складу. Періодично за результатами аналізу розчину на вміст Na_2CO_3 , NaHCO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ склад його коригували. Для забезпечення однакових умов досліджень і запобігання можливої неповної регенерації розчинів, які містять високу концентрацію натрію тіосульфату, та за підвищених температур, через розчин у ємності (12) продували повітря компресором (17). Викидні гази з ємності направляли на нейтралізацію в санітарну ємність (4).

Дослідження впливу температури й концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в поглинальному

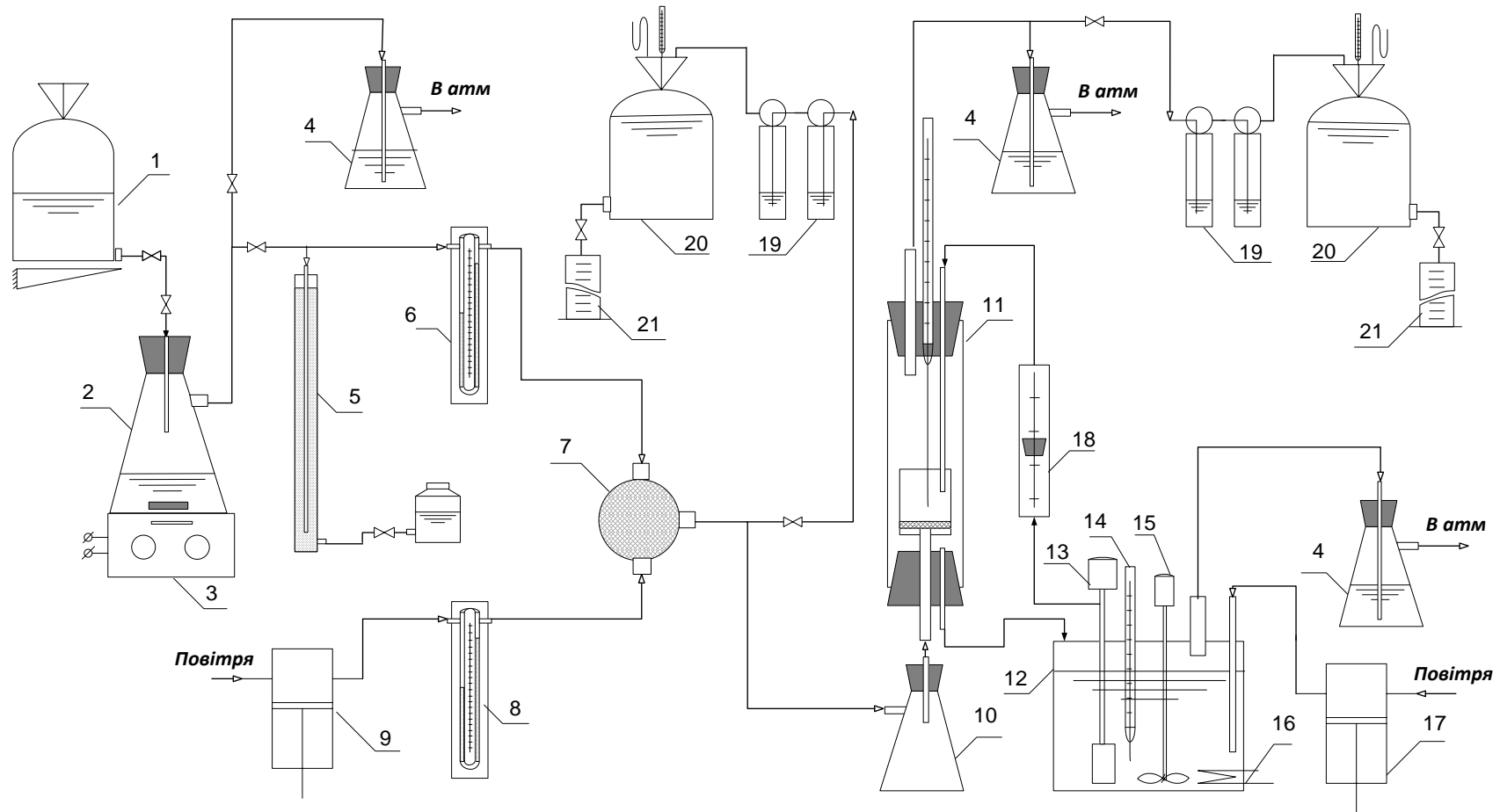


Рисунок 2.5 - Схема лабораторної установки :

1 – напірна ємність кислоти; 2 – реакційна ємність; 3 – магнітна мішалка; 4 – санітарні ємності; 5 – маностат; 6,8 – реометри; 7 – змішувач; 9 – компресор; 10 – уловлювач розчину; 11 – абсорбційна колона з контрольним термометром; 12 – збірник розчину; 13 – насос; 14 – термометр; 15 – лопатева мішалка з приводом; 16 – електронагрівальні елементи; 17 – компресор; 18 – ротаметр; 19 – склянки Дрекселя; 20 – аспіратор; 21 – циліндр.

розчині на ступінь хемосорбції й коефіцієнт масопередачі здійснювали за таких сталих параметрів: об'ємна витрата газової суміші – $0,13 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$; концентрація H_2S в газі – $11,5 \text{ г}/\text{м}^3$; витрата поглинального розчину – $0,6 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; склад ХПР : хінгідрон – $5 \text{ кг}/\text{м}^3$, Na_2CO_3 – $10 \text{ кг}/\text{м}^3$. Змінними параметрами були: концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – $100 \dots 410 \text{ кг}/\text{м}^3$ та температура $290 \dots 330 \text{ К}$.

Аналіз газової суміші на вміст сірководню до і після абсорбера здійснювали за допомогою поглинальної системи, яка складалась з 2-ох поглинальних склянок (19), заповнених 5% розчином кадмію ацетату, аспіратора (20) й циліндра (21). Вміст H_2S у газовій суміші визначали йодометричним титруванням відфільтрованого осаду кадмію сульфїду з поглинальних склянок з врахуванням кількості газу, що пройшов через ці склянки. На підставі одержаних даних визначали ступінь хемосорбції H_2S із газу поглинальним розчином (X, %) і коефіцієнт масопередачі (K, $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$):

$$X = \frac{C_{\text{поч}} - C_{\text{кін}}}{C_{\text{поч}}} \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

$$K = \frac{G}{V_{\text{абс}} \cdot \Delta P}, \quad (2.13)$$

де $C_{\text{поч}}$ і $C_{\text{кін}}$ – концентрації H_2S у газі на вході і виході з колони, відповідно, % об.; G – маса поглинутого H_2S , $\text{кг}/\text{с}$; $V_{\text{абс}}$ – абсорбційний об'єм, м^3 ; ΔP – середня рушійна сила, $\text{Н}/\text{м}^2$.

Масу хемосорбованого сірководню розраховували за формулою :

$$G = \frac{v \cdot C_{\text{поч}} \cdot M \cdot X}{V_M \cdot 100 \cdot 100}, \quad (2.14)$$

де v – витрата газової суміші, $\text{м}^3/\text{с}$; M – молярна маса сірководню, $\text{кг}/\text{кмоль}$; V_M – молярний об'єм газу, $\text{м}^3/\text{кмоль}$.

Як абсорбційний об'єм приймали об'єм барботажу $V = 60 \text{ см}^3$. Середню рушійну силу ΔP , Па розраховували як середнє арифметичне між $P_{\text{вх}}$ і $P_{\text{вих}}$ – парціальний тиск H_2S в газі на вході і виході з колони, Па.

2.7 Опис дослідної установки та методики дослідження впливу тиску на процес хемосорбції сірководню

Дослідження хемосорбції сірководню під тиском здійснювали на установці, яка умовно складалась з двох частин: одержання сірководню, його зрідження й зберігання в балоні зрідженого сірководню та хемосорбції сірководню з азото-сірководневої суміші під тиском в абсорбері [199]. Установку було спроектовано і виготовлено на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш Івано-Франківської обл.) та змонтовано на ТзОВ «Львівський експериментальний механічний завод» (м. Львів) (Додаток А).

Вихідними даними для вибору конструкційного матеріалу для ємності зрідженого сірководню (балону) були: межі робочих температур – $-190\dots+70$ °С, розрахунковий тиск – 16 МПа. Було вибрано конструкційний матеріал - сталь 10X17H13M2T, проведено відповідні розрахунки й виготовлено циліндричний вертикальний апарат з приварним півсферичним днищем і плоскою кришкою з двома штуцерами на спеціальну різьбу. Кріплення кришки до корпусу фланцеве на 8 шпильок $M20\times 140$, притискна поверхня «шип-паз» з паронітовою прокладкою. Основні розміри апарата: внутрішній діаметр $D = 0,1020$ м, товщина обичайки і днища $S=S_b=0,014$ м, плоскої кришки $S_c = 0,032$ м. Об'єм $V = 0,002$ м³.

Спочатку здійснювали наповнення балону сірководнем. Схема установки для наповнення балону сірководнем представлена на рис. 2.6. Одержання зрідженого сірководню відбувалась через його газовий стан. Для цього здійснювали розклад розчину натрію сульфід у розчині сульфатної кислоти (1:4 мас.) у ємності (2). Сульфатну кислоту подавали з напірної ємності (1). Ефективне змішування реагентів відбувалось за допомогою магнітної мішалки (3). Одержаний газовий H_2S очищували у поглиначі (4). Тиск газу і його витрату на зрідження контролювали манометром (5) і реометром (6).

Спочатку весь одержаний потік сірководню до встановлення стабільної його витрати направляли на санітарне очищення в поглиначі (9), заповнені підкисленим розчином калію перманганату. Газ уже зі стабільною витратою

направляли в балон (7). У термостатовану ємність (8) з ємності Дьюара АСД-16, об'ємом $V = 16 \text{ дм}^3$, наливали азот зріджений (АТ «Львівський хімічний завод»). За рахунок низької температури відбувалось зрідження газу й утворення вакууму у балоні (7). Регулюванням подачі кислоти у ємність (2) і регулюванням рівню рідкого азоту в ємності (8) забезпечували стабільність тиску в системі. Контроль тиску здійснювали за U- подібними манометрами (5) і (10), які були заповнені мінеральним маслом як запірною рідиною. Несконденсовані гази подавали на санітарне очищення в ємності (9).

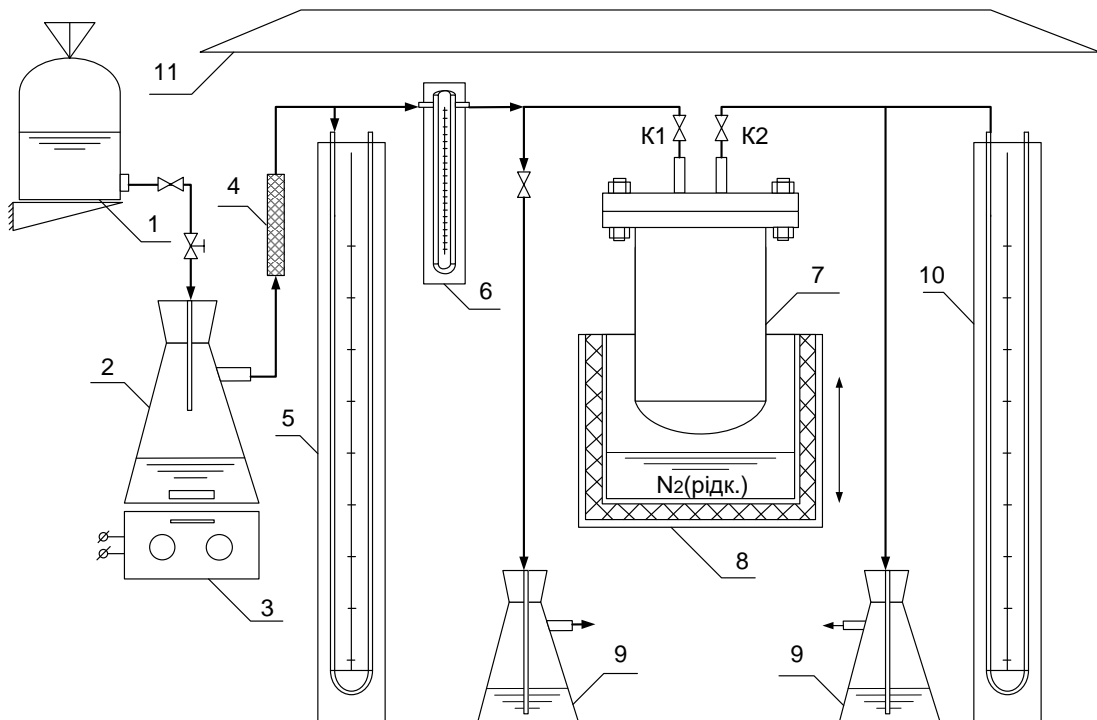


Рисунок 2.6 - Схема установки наповнення балону сірководнем:

1 – напірна ємність; 2 – ємність для генерації сірководню; 3 – магнітна мішалка; 4 – поглинач; 5,10 – U-подібні манометри; 6 – реометр; 7 – балон сірководню; 8 – термостатована ємність; 9 – ємності санітарного очищення; 11 – витяжний ковпак.

За рахунок таких повторюваних операцій (7...10) можна було отримати $0,5...0,6 \text{ дм}^3$ зрідженого сірководню. За допомогою кранів K1 і K2 здійснювали перекривання потоків газу в балон і з нього.

Дослідження хемосорбції сірководню під тиском здійснювали на установці, схема якої зображена на рис. 2.7. Фотографія всієї установки

зображена на рис. 2.8.

Вихідними даними для вибору конструкційного матеріалу для абсорбера були такі : робочі температури $+15...+45\text{ }^{\circ}\text{C}$, розрахунковий тиск 16 МПа. Було вибрано конструкційний матеріал - сталь Ст 20, проведено відповідні розрахунки і виготовлено циліндричний вертикальний апарат з приварним півсферичним днищем і плоскою кришкою з двома штуцерами на спеціальну різьбу. Кріплення кришки до корпусу - фланцеве на 8 шпильок $M27\times 170$, притискна поверхня «шип-паз» з паронітовою прокладкою. Основні розміри абсорбера: внутрішній діаметр $D = 0,105\text{ м}$; висота внутрішньої циліндричної частини $H = 0,5\text{ м}$, товщина обичайки і днища $S = S_b = 0,014\text{ м}$, товщиною плоскої кришки $S_c = 0,034\text{ м}$, об'єм апарату $V = 0,0045\text{ дм}^3$.

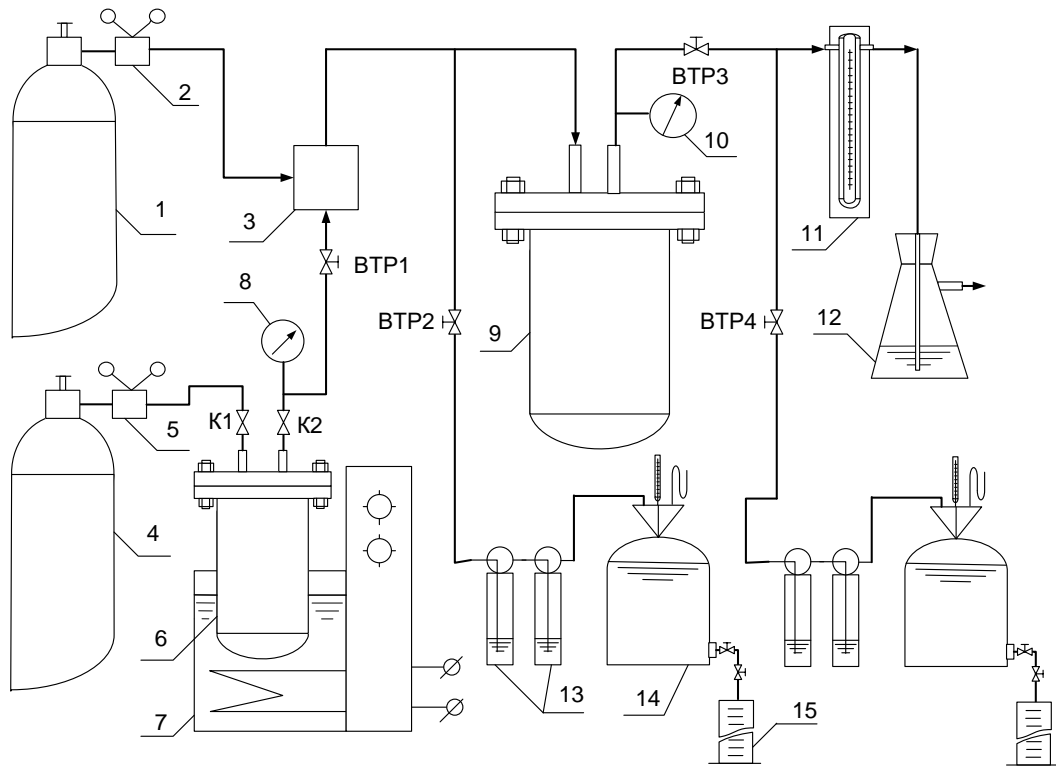


Рисунок 2.7 - Схема установки для досліджень хемосорбції сірководню під тиском: 1, 4 – балони з азотом; 2,5 – редуктор; 3 – змішувач газів; 6 – балон з H_2S ; 7 – термостат; 8, 10 – манометри; 9 – абсорбер; 11 – реометр; 12 – санітарна ємність з підкисленим розчином KMnO_4 ; 13 – поглинальні склянки; 14 – газометр; 15 – циліндр.

Азот для одержання азото-сірководневої суміші подавали з балона (1). Використовували промисловий азот в балонах 40 дм^3 (азот підвищеної чистоти

сорт другий згідно з ГОСТ 9293-74, об'ємом 5,8 м³, АТ «Львівський хімічний завод»). Для регулювання й контролю тиску в установці використовували балонні редуктори РС-250-58 (2) і (5). Газ поступав у змішувач (3).

Для контролю тиску в балоні з сірководнем використовували манометр моделі 232.30 (WIKI) з шкалою 0...100 bar і класом точності 1.0 (8). Регулювання подачі H₂S в газову суміш здійснювали голковим вентилям ВТР-1 (вентиль тонкого регулювання ОКБА 6034). Для підтиснення («видування») H₂S з балону (6) було передбачено подачу азоту під дещо вищим тиском із балона (4). В установці був передбачений термостат (7) для деякого збільшення парціального тиску сірководню в газовій суміші.



Рисунок 2.8 - Установка для досліджень хемосорбції H₂S під тиском (фото)

Після змішувача (3) газову суміш направляли у абсорбер (9) на хемосорбцію H₂S хінгдронним поглинальним розчином у барботажному режимі. Тиск в абсорбері (9) контролювали манометром (10) (манометр типу МО 1226 з шкалою 0...100 кгс/см² і класом точності 0,4).

Для відбору проб газу на вміст сірководню в установці було передбачено вентиля ВТР-2 і ВТР-4 (до і після абсорбера, відповідно). Після хемосорбції H₂S в абсорбері газ через вентиль ВТР-3 надходив на санітарне очищення у ємність (12), заповнену підкисленим розчином KMnO₄, і викидався в атмосферу.

Після кожної серії досліджень стравлювали тиск у абсорбері, випускаючи

газ через нейтралізаційну систему (12). Для регенерації розчину після серії досліджень в абсорбер подавали повітря за допомогою компресора (на схемі не показано). Над установкою розміщували витяжний ковпак з вентилятором.

Дослідження хемосорбції сірководню хінгідронними поглинальними розчинами в барботажному режимі здійснювали за таких постійних параметрів: висота барботажу – 0,040 м; діаметр бульбашки газу – 0,002 м; температура розчину – 293...295К. Дослідження здійснювали у межах тисків 0,1...10 МПа.

До і після абсорбера здійснювали відбір проб газу для аналізу на вміст H_2S за методиками [197]. Для розрахунків витрати газу на хемосорбцію користувались поняттям газовмісту, яке в цілому враховує висоту барботування газу через розчин, розмір і кількість газових бульбашок [200]. Так як установка не була прозорою, то візуально в ній зафіксувати кількість газових бульбашок і їхній розмір було неможливо. Для розрахунку газовмісту розчину приймали дані, одержані на виході газової суміші з установки в герметичному скляному барботері аналогічних до абсорбера розмірів і умов барботажу, що працює за атмосферного тиску. Для зменшення впливу хемосорбції H_2S з газу содовим розчином на об'єм бульбашки використовували газові суміші з великою кількістю інерту (азоту), тобто здійснювали дослідження за невисокої концентрації сірководню. Ступінь насичення розчину сірководнем (дослідження за атмосферного тиску) розраховували за часом сорбції і газовмістом (у межах $(8...10) \cdot 10^{-4}$ %) та перевіряли за аналізом рідинної фази на вміст сірководню.

Враховуючи забарвленість хінгідронного розчину (насичений яскраво коричневий колір), у скляному барботері (під час досліджень впливу тиску) використовували модельний поглинальний розчин, який містив Na_2CO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та не містив хінгідрону. Кількість бульбашок у об'ємі розчину і їхній розмір встановлювали візуально та фотографуванням процесу барботажу. Адекватність застосування для хемосорбції розчину без хінгідрону ґрунтується на тому, що окиснення хемосорбованого H_2S в абсорбері не перевищує 10 %. Основна кількість H_2S окиснюється системою ХОКС не в абсорбері, а в регенераторі [2].

Хінгідронний поглинальний розчин одержували з розчину

олігомеризованого хінгідрону [113]. Для цього розчиняли хінгідрон - молекулярний комплекс хінону і гідрохінону $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_6O_2$ - у розчині натрію карбонату, забезпечуючи відношення концентрацій натрію карбонат : хінгідрон = 2:1 (моль/дм³). Цей розчин витримували за доступу повітря 7 діб за періодичного перемішування і контролю окисно-відновних властивостей. ХПР завжди містив 5 кг/м³ хінгідрону, 250 кг/м³ натрію тіосульфату і 10, 30 або 50 кг/м³ натрію карбонату. Всі реактиви були класифікації «хч».

Так як контролювати результат регулювання швидкості потоку на цій установці було важко, то для забезпечення однакового F-фактора [201], порівняння результатів досліджень за різних тисків здійснювали за однакових гідродинамічних умов у скляному барботері. Тому швидкість хемосорбції (W, моль/с) перераховували на сталу поверхню контакту ($F=1 \text{ м}^2$).

Дослідження здійснювали за великого надлишку розчину порівняно з сірководнем у газі. Розчин після досліджень хімічно аналізували на вміст компонентів, рН і значення окисно-відновного потенціалу та після коректування складу використовували для подальших досліджень. За даними газових аналізів на вміст H_2S до й після абсорбера розраховували ступінь хемосорбції H_2S з газу (X, %) і коефіцієнт масопередачі (K_y , моль/м³·с·Па) :

$$X = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\%, \quad (2.15)$$

$$K_y = \frac{M}{V \cdot \Delta P}, \quad (2.16)$$

де C_1 і C_2 - початкова й кінцева концентрація сірководню в газі, кг/м³, M – кількість поглинутого сірководню, кг/с; ΔP – рушійна сила хемосорбції, Па; V - об'єм абсорбера, м³.

Середню рушійну силу хемосорбції сірководню визначали як середнє логарифмічне між парціальним тиском H_2S в газі на вході й виході з колони.

У барботажних реакторах знаходження поверхні контакту фаз пов'язано з певними труднощами, тому за результатами експериментальних досліджень розраховували об'ємний коефіцієнт масопередачі K_y . Цей коефіцієнт пов'язаний з коефіцієнтом K через питому поверхню контакту фаз (A , м²/м³):

$$K_y = K \cdot \alpha, \quad (2.17)$$

$$A = \frac{6 \cdot v}{d_6}, \quad (2.18)$$

$$v = \frac{n \cdot \pi \cdot d_6^3}{6 \cdot V_p}, \quad (2.19)$$

де v – газовміст, част. од.; n – кількість бульбашок повітря в об'ємі рідини; V_p – об'єм рідини в абсорбері, м³.

Швидкість масопередачі при хемосорбції (W , моль/с) за сталої поверхні контакту ($F=1$ м²) розраховували за формулою :

$$W = K \cdot F \cdot P. \quad (2.20)$$

2.8. Установа для досліджень хемосорбції кисню під час регенерації поглинального розчину в апаратах з суцільним барботажним шаром

Дослідження здійснювали в лабораторній установці (рис. 2.9), основним апаратом якої була скляна пустотіла колона з внутрішнім діаметром 0,035 м і висотою 0,5 м. У нижній частині колони був вмонтований барботер, через який подавали повітря або суміш природного газу з H₂S. Барботер виготовлений у формі пористої скляної пластини товщиною ≈ 5 мм та розміром пор 0,2...0,6 мм.

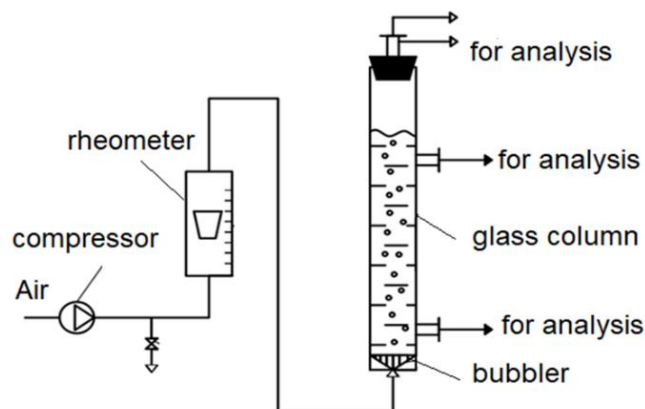


Рисунок 2.9 - Схема установки для досліджень сорбції кисню повітря

У першій серії дослідів вивчали вплив витрати повітря (газовмісту розчину) на швидкість абсорбції кисню содовим розчином. Дослідження виконували за таких постійних параметрів: концентрація розчину – 10 кг/м³ Na₂CO₃, температура – 17°C, висота розчину в колоні – 0,25 м, об'єм розчину –

$2,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, тривалість абсорбції – 480 с. Содовий розчин спочатку кип'ятили для дегазації від розчиненого кисню, потім охолоджували за відсутності контакту з повітрям до заданої температури й заливали в колону. У колону через барботер подавали повітря з витратою в межах $(0,78 \dots 1,83) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$, яку контролювали реометром. Проби розчину на вміст розчиненого кисню відбирали до і після досліду. Вміст розчиненого кисню в содовому розчині визначали методом Вінклера [198] та киснеміром EZODO 7031.

У другій серії дослідів вивчали вплив витрати повітря на швидкість хемосорбції кисню ХПР. Дослідження виконували за тих же параметрів, що і в першій серії, однак використовували не розчин соди, а содово-хінгідронний розчин з вмістом $10 \text{ кг}/\text{м}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ і $5 \text{ кг}/\text{м}^3$ хінгідрону. Спочатку цей розчин заливали в колону й пропускали через нього суміш природного газу з сірководнем до досягнення заданої ($0,85 \text{ кг}/\text{м}^3$) концентрації останнього. Сірководень одержували розкладом розчину натрію сульфідіду 20%-м розчином сульфатної кислоти. Далі в колону через барботер подавали повітря з аналогічною до попередніх досліджень витратою в межах $(0,78 \dots 1,83) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. Тривалість хемосорбції кисню була збільшена й становила 1800 с. Проби розчину на вміст розчиненого сірководню відбирали до й після досліду. Для визначення концентрації розчиненого сірководню в ХПР пробу розчину поміщали в колбу, підкислювали розчином HCl до $\text{pH}=2,5 \dots 3$ і барботували через нього азот. Визначали вміст сірководню у віддутій азото-сірководневій суміші йодометричним методом з використанням розчину кадмію ацетату як поглинача сірководню, а потім перераховували на концентрацію його в розчині.

Для встановлення морфології зразків сірки, яку одержували під час регенерації розчину, здійснювали її аналіз методом скануючої електронної мікроскопії SEM на приладі PEMMA-102-02. Сірку відмивали від залишків поглинального розчину дистильованою водою (співвідношення Р:Т=5:1, кількість промивок - 5), пасту сірки наносили на предметне скло та висушували за 293 К. Перед SEM-аналізом поверхню зразка покривали струмопровідним графітовим шаром.

2.9 Установки для електрохімічної регенерації розчину

Установка для досліджень анодного окиснення хемосорбованого сірководню в содовому та хінгидронному розчинах (рис. 2.10) включала: скляний електролізер (1) об'ємом 0,5 дм³, що був обладнаний анодом (0,03 дм²) (2), хлорид-срібним електродом порівняння (5) та катодом з платинованого титану (3); джерело постійного електричного струму ТЕС 50-18 (4); контрольні прилади - вольтметри (6,7) В7-27А/1 та Ф-30, амперметр (8) М-253 та ртутний термометр (9). Площа анода складала 0,3 дм². Робочі густини струмів встановлені попередніми вольт-амперними дослідженнями.

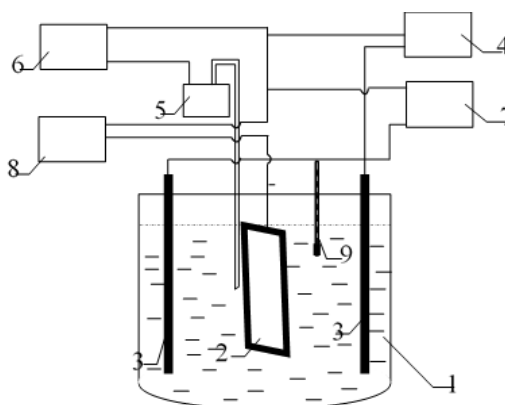


Рисунок 2.10 - Схема лабораторної установки електролізу відпрацьованого поглинального розчину

Постійними параметрами досліджень були: температура – 25°C, час електролізу – 15 хв. Содові поглинальні розчини готували розчиненням натрію гідрогенкарбонату, карбонату і тіосульфату в дистильованій воді. Хінгидронні поглинальні розчини готували з «хінгидронного концентрату» - попередньо приготовленого карбонатного розчину хінгидрону. До нього добавляли інші реактиви до відповідних концентрацій. Усі реактиви були класифікації «ч» та «хч».

Використовували поглинальні розчини такого складу, г/дм³: Na₂CO₃ – 3, NaHCO₃ – 11 (содовий) і Na₂S₂O₃ – 195, Na₂CO₃ – 3, NaHCO₃ – 11, хінгидрон – 5 (хінгидронний). Через приготовані розчини пропускали H₂S до певної (≈ 1 г/дм³ NaHS) концентрації його в розчині. Сірководень одержували розкладом розчину Na₂S 20% розчином H₂SO₄. Поглинальні розчини подавали на електроліз для

анодного окиснення хемосорбованого H_2S . До, під час та після закінчення електролізу відбирали проби розчину, які за відомими методиками аналізували на вміст сульфідної, сульфідної та тіосульфатної сірки [197], а кількість утвореної сірки – масометричним методом. Фільтрацію розчину здійснювали через попередньо зважений фільтр “синя стрічка”. Промитий осад сірки сушили спочатку на повітрі (24 год), а потім в ексикаторі з кальцію хлоридом до сталої маси. рН розчину заміряли рН-метром рН-150 М. Для кожного досліду розраховували матеріальний баланс і баланс кількості витраченої електрики.

Дослідження впливу інтенсивності перемішування поглинальних розчинів здійснювали в лабораторному електролізері, обладнаному скляною крильцевою механічною мішалкою, змінюючи число її обертів від 0 до 600 об/хв. Час електролізу змінювали в межах 1...4 хв, залежно від інтенсивності перемішування. До, під час та після закінчення електролізу відбирали проби розчину, які за відомими методиками аналізували на вміст сульфідної, сульфідної та тіосульфатної сірки.

Електроліз розчинів ХОС без вмісту натрію тіосульфату здійснювали на лабораторній установці, представлений на рис. 2.11. Основним елементом установки був електролізер (1), виготовлений з оргскла. Об'єм електролізера загальний $V = 1560 \text{ см}^3$; анодного простору $V_{\text{ан}} = 1200 \text{ см}^3$ і $V_{\text{кат}} = 360 \text{ см}^3$. Товщина мембрани в текстолітовій рамці - 5 мм. Електроди – платино-титанові, площею $S_a = S_k = 36,24 \text{ см}^2$.

Електроліз хінгидронних розчинів здійснювали, порівнюючи показники до і після електролізу для хінгидронних розчинів, які не містили натрію тіосульфат, в електролізері з катіонообмінними мембранами й без них. Електроліз здійснювали в потенціостатичному режимі за потенціалів, які відповідали катодним пікам на кривих ЦВА, які знімали перед електролізом. Час електролізу був завжди однаковим - 5 хв., початкова температура - 18 °С.

Концентрації компонентів 2-ох досліджуваних розчинів складу Na_2CO_3 - Na_2CO_3 -хінгидрон були такі, г/дм³: 9,72-10-10 (№1) та 9,72-10-20 (№2), що відповідало мольному співвідношенню Na_2CO_3 до хінгидрону як 2:1 і 1:1,

відповідно. Використовували як свіжоприготовлені, так і олігомеризовані розчини. Для олігомеризації розчинів, які одержували змішуванням компонентів, їх вистоявали 8 діб за доступу повітря при періодичному перемішуванні для стабілізації властивостей.

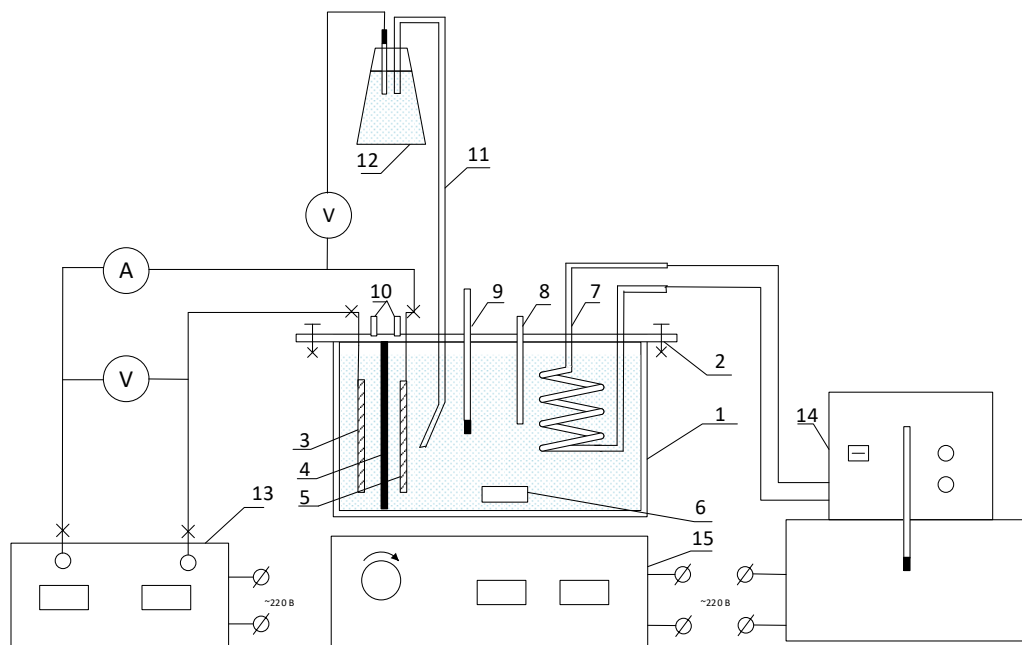


Рисунок 2.11 - Схема лабораторної установки з мембранним електролізером.

1 – електролізер; 2 – кришка; 3 – катод платино-титановий; 4 – мембрана у текстолітовій рамці; 5 – анод платино-титановий; 6 – електромагніт; 7 – змійовик скляний; 8 – штуцер рідинний; 9 – термометр; 10 – штуцери газові; 11 – електролітичний місток; 12 – електрод порівняння Ag/AgCl; 13 – джерело постійного струму; 14 – термостат; 15 – магнітна мішалка.

Окремо здійснили електроліз розчину №1 в електролізері з розділенням катодного й анодного просторів. Для розділення цих просторів під час електролізу хінгідронного розчину використовували відпрацьовані мембрани хлорних електролізерів виробництва хлору і каустику на ТОВ «Карпатнафтохім» [202]. Було використано зразки трьох мембран: Нафіон N982WX (зразок I), Асіплекс F6801(зразок II), Нафіон N2030WX (зразок III).

Зразки мембран Нафіон N982WX і N2030WX мають дещо меншу товщину (0,17...0,175 мм), порівняно з мембраною Асіплекс F6801 (0,21 мм). Для очищення поверхні мембран від поглинутих домішок під час хлорного

електролізу їх вистоявали 7 діб у 4 % розчині HCl, промивали й далі вистоявали 7 діб у 7% розчині NaOH для відновлення іонообмінної ємності.

У зв'язку з складністю і тривалістю аналізів для визначення одночасно присутніх у розчині окисної і відновної форми ХОС, була розроблена експрес-методика визначення вмісту окисної форми ХОС методом потенціометричного титрування [198,203,204]. Титрування розчинів ХОС здійснювали модельним сульфідним розчином з концентрацією S^{2-} 0,025 екв/дм³ і стаціонарним ОВП = -0,33 В (х.с.е). Об'єм проби завжди був однаковим і дорівнював 20 мл. Концентрацію окисної форми ХОС обчислювали за формулою, екв/дм³:

$$C_{\text{ох}} = \frac{C_{S^{2-}} \cdot V_{\text{т.е}}}{V_{\text{пр}}}, \quad (2.21)$$

де $V_{\text{пр}}$ – об'єм проби, см³; $V_{\text{т.е}}$ – об'єм розчину за точки еквівалентності, см³; $C_{S^{2-}}$ – концентрація натрію сульфідну, екв/дм³.

За розрахункової молекулярної маси хінгідрону 218 г/моль і концентрації хінгідрону в розчинах 10 г/дм³ еквівалентна концентрація хінгідрону повинна б бути рівна 0,046 екв/дм³. Концентрації окисної і відновної форм ХОС будуть займати певну частку від загальної концентрації. Однак в олігомеризованому продукті молярні маси хінгідронних олігомерів є різні й знаходяться в межах 250...600 г/моль [113].

Вважали, що в результаті електролізу (анодного окиснення) ХПР проявить більші окисні властивості (збільшиться частка окисної форми ХОС), тому порівнювали показники розчину до й після електролізу за значеннями стаціонарного ОВП платини (х.с.е), рН, характером кривих ЦВА та результатами потенціометричного титрування.

Дослідження здійснювали так. Вмикали магнітний перемішувач. Після вмикання джерела постійного струму (час початку досліду) виставляли значення потенціалу окиснення (за даними ЦВА). У процесі електролізу заміряли покази амперметра і вольтметра. Електроліз здійснювали протягом 15 хв. У кінці електролізу відбирали проби розчину з анодного простору електролізера для аналізу на значення рН та ЕРС. Заміряли температуру розчину до і після

електролізу. Знімали ЦВА цього розчину та його потенціометрично титрували сульфідним розчином (як і в попередніх дослідженнях). Результати, що одержували на кожній з видів мембран, порівнювали з результатами досліджень, одержаними у випадку без розділення катодного й анодного простору.

Зміни рН і ЕРС досліджуваних розчинів та розчину під час потенціометричного титрування фіксували за допомогою рН-метра «рН-301» (ПБФ «ДЕСКК») з електродом комбінованим ЭСК-10601/7 (ООО «Измерительная техника»). Для пояснення зміни властивостей розчину використовували дані ЦВА. Дослідження здійснювали з допомогою потенціостата МТех РGP-550М [205].

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ МАСООБМІННОЇ АПАРАТУРИ ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХЕМОСОРБЦІЇ СІРКОВОДНЮ ТА КИСНЮ З ГАЗІВ ХІНГІДРОННИМ ПОГЛИНАЛЬНИМ РОЗЧИНОМ

Як вже вказувалось, рідинно-фазні окисні методи очищення газів від H_2S реалізуються через чотири послідовні процеси: 1) хемосорбцію сірководню з газу поглинальним розчином; 2) взаємодію хемосорбованого сірководню із окисником; 3) абсорбцію кисню з газу/повітря поглинальним розчином; 4) регенерацію окисника шляхом його взаємодії з розчиненим киснем. Для здійснення цих процесів у випадку безкисневих газів використовують щонайменше два апарати : абсорбер і регенератор - у кожному з яких має відбуватись високоефективний процес хемосорбції H_2S і O_2 , відповідно.

Залежно від властивостей системи ХОС, концентрацій інших компонентів поглинального розчину, гідродинамічних умов, концентрацій сірководню в газі, тиску, температури тощо, швидкість цих хемосорбційних процесів (H_2S і O_2) є різною, і це має впливати на вибір масообмінної апаратури.

Є очевидним, що для очищення різних типів сірководневмісних безкисневих газів потрібно використовувати поглинальні розчини з різними концентраціями компонентів. Так, для очищення кисневмісних газів з невисокою концентрацією сірководню (до 2% об.) використовують поглинальний розчин з концентраціями, кг/м^3 : Na_2CO_3 – 10, хінгідрону – 5, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 200 [2,120,206]. Під час очищення безкисневих газів з високим вмістом сірководню або газів під тиском, поглинальний розчин такого складу швидко втрачатиме поглинальну здатність, тому значно зростуть енерговитрати на перекачування його в циркуляційній системі абсорбер газу – регенератор розчину. Для забезпечення високої поглинальної здатності хінгідронного розчину процес хемосорбції H_2S слід здійснювати розчином з максимальною концентрацією Na_2CO_3 . За високих локальних концентрацій інгредієнтів у розчині можлива кристалізація солей, що

може призвести до забивання апаратури, комунікацій тощо. Усе вищесказане вимагає ґрунтового вивчення властивостей хінгідронних поглинальних розчинів, які впливають на масообмінні процеси під час очищення газів.

3.1 Дослідження взаємної розчинності інгредієнтів хінгідронного поглинального розчину

Хінгідронний поглинальний розчин – це складна багатокомпонентна система, яка містить продукти олігомеризації хінгідрону в содовому розчині - суміші полімерів різної молярної маси, іони солей (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHCO_3) та сірководень (S^{2-} , HS^- , H_2S) у різних співвідношеннях концентрацій.

У джерелах літератури є дані про розчинності перелічених компонентів розчину у дво-, три- і чотирикомпонентних системах, тобто часткові випадки. Так, за температури 293 К розчинність у воді окремих компонентів : Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - становить, відповідно, г/100 г розчину: 17,7; 8,8; 41,2. З підвищенням температури розчинність усіх трьох сполук зростає [207]. Отже, за температури 293 К допустимі максимальні концентрації кожного окремого компонента у воді становлять приблизно 500 г/дм³ для $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 210 г/ дм³ для Na_2CO_3 і 100 г/дм³ для NaHCO_3 . Зрозуміло, що за сумарного вмісту компонентів у розчині їх взаємна розчинність буде менша.

Розчинність хінгідрону у воді дорівнює г/100 г води : 0,4061 (25°C) [208] і 1,035 (50°C) [209]. У воді хінгідрон дисоціює на гідрохінон і хінон. Розчинність у воді (г/100 см³) гідрохінону : 95,4 (15 °C), 8,3 (30 °C), хінону 0,705 (5 °C) і 1,523 (30 °C). Розчинність хінгідрону в органічних розчинниках, у порівнянні з водою, є вища, г/100 г розчинника (20°C): у CH_3OH - 4,13 ; у $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - 3,32 [210].

Розчинність сірководню у воді є невисока, з підвищенням температури зменшується. Так, за температури 20 °C розчинність H_2S у воді (% мас.) дорівнює 0,396, за 40 – 0,255, а за 100 – 0,124 [211,212]. Розчинність газоподібного H_2S в органічних рідинах значно вища, ніж у воді. Так, в 1 об'ємі етилового спирту за 273 К розчиняється 17,89 об'ємів H_2S проти 4,67 у воді [156,213].

У трикомпонентних системах розчинність окремих компонентів зменшується і в системі $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ за 298 К становить, відповідно, % мас.: 10,00 і 33,75 або 16,74 і 30,74 [127], а в системі $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ 10,0 і 3,9 або 6,1 і 4,9 [207].

Вивчено взаємну розчинність содових компонентів у складніших системах. Наприклад, у системі $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ рівноважні концентрації компонентів становлять, % мас.: 7,48 - 3,47 - 11,95 - 77,10 [207]. Як видно, у присутності Na_2SO_4 розчинність солей (Na_2CO_3 і NaHCO_3) закономірно зменшується. Очевидно, це буде спостерігатись і у випадку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Взаємну розчинність компонентів у багатокомпонентному ХІР визначити аналітичними методами є важко. Нами здійснено дослідження оцінки меж взаємної розчинності інгредієнтів у поглинальному розчині [214]. Для оцінки меж розчинності інгредієнтів у досліджуваній системі готували серії розчинів заданого складу, в яких змінювали концентрації (г/дм^3): хінгідрону в межах 0...15, NaHCO_3 - 0...50, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0, 200...400 і Na_2CO_3 - 10...100. Для приготування розчинів використовували реактиви класифікації «хч» і дистильовану воду. Спостереження за розчинністю (візуальна наявність чи відсутність твердої фази у колбах об'ємом 100 мл) здійснювали за кімнатної температури (20...22 °С) через 1 год. після змішування інгредієнтів та на 3 і 10 добу з періодичним перемішуванням розчинів. Додатковим способом встановлення межі між наявністю і відсутністю твердої фази в розчині було нагрівання розчинів на 10 день спостереження до температури 30 °С. Якщо з часом або після нагрівання відбувалось розчинення твердої фази, то розчин з такими концентраціями інгредієнтів відносили до нерозчинних.

Дослідження здійснювали так. У першій серії досліджень у розчинах стабілізували концентрації NaHCO_3 10 г/дм^3 і хінгідрону 5 г/дм^3 та визначали розчинність інгредієнтів змінюючи у розчині концентрації Na_2CO_3 10, 40, 70 та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 250, 300, 350 і 400 г/дм^3 . Після проведення досліджень першої серії провели аналіз одержаних даних і вибрали максимальні концентрації Na_2CO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, за яких у розчинах не спостерігається твердої фази. Для досліджень у

другій серії у розчинах за постійних концентрацій Na_2CO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ змінювали концентрації NaHCO_3 5, 10, 20 і 30 г/дм³ та хінгідрону (х/г) 0, 2.5, 5 і 10 г/дм³.

Як показали спостереження, у карбонатно-хінгідронному розчині розчинення інгредієнтів (NaHCO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) за кімнатної температури відбувається повільно. Максимальною концентрацією Na_2CO_3 в розчині з концентраціями (г/дм³) хінгідрону 5, NaHCO_3 10 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в межах 250...400, за якої відсутня тверда фаза, можна вважати 70. Збільшення концентрації NaHCO_3 від 10 до 30 у цій системі призводить до появи нерозчинної фази. Для забезпечення розчинності обидві соди за вмістом повинні бути антагоністами, тобто під час збільшення вмісту однієї необхідно зменшувати вміст іншої. Як показали наші дослідження, для розчину з концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 350 г/дм³ і вмісту хінгідрону 5 г/дм³ раціональне відношення концентрацій NaHCO_3 : Na_2CO_3 може бути, відповідно, 10:40 або 30:10.

Збільшення концентрації хінгідрону (як окисника) в поглинальному розчині може підвищувати швидкість окиснення сірководню, але одночасно збільшуватимуться його втрати з відпрацьованим розчином. Як показали дослідження, збільшення концентрації хінгідрону від 5 до 10...15 у розчині з вмістом 350 г/дм³ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ також призводить до появи нерозчинної фази.

Для спрощення опису хінгідронних розчинів з різними концентраціями інгредієнтів використовували скорочений запис. Розчин з вмістом (тут і в подальшому г/дм³): хінгідрону 5, NaHCO_3 10, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 350 і Na_2CO_3 40 позначали, відповідно, як 5-10-350-40. Отже, для процесів очищення газів від сірководню можна рекомендувати ХПР складу 5-10-350-40 або 5-30-350-10.

Аналіз вибраних меж вмісту інгредієнтів у розчинах показує, що основний вплив на властивості поглинальних розчинів, які зв'язані зі швидкістю масообмінних процесів, здійснюють концентрації Na_2CO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. У хінгідронних розчинах без вмісту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можна збільшувати вміст або натрію гідрокарбонату, або хінгідрону і для очищення газів використовувати розчини 5-70-0-40 або 20-10-0-40.

Згідно з джерелами літератури [2,12,43], вміст інгредієнтів карбонатних

поглинальних розчинів інших рідинно-фазних окисних методів очищення газів (арсено-содового, Такахакс, Стредфорд тощо) може коливатись у значних межах, а максимальні їхні концентрації такі: окисника - каталізатора - до 10, соди - до 70, а баластних солей - до 400 г/дм³. За концентраціями окисника й баластних солей наші рекомендації збігаються з наявними в літературі. Щодо натрію карбонату, то такі його концентрації, очевидно, можуть використовуватись тільки в процесах з низьким вмістом баластних солей.

3.2 Дослідження впливу температури й концентрацій інгредієнтів на фізико-хімічні властивості поглинальних розчинів

3.2.1 Вплив температури й концентрацій натрію карбонату та натрію тіосульфату

Дослідження густини й в'язкості розчинів за різних концентрацій Na₂CO₃, Na₂S₂O₃, NaHCO₃ та хінгідрону за різної температури здійснювали у дві серії [215,216]. Спочатку у спостережуваних розчинах стабілізували концентрацію хінгідрону (5 кг/м³) і NaHCO₃ (10 кг/м³) та змінювали концентрацію Na₂S₂O₃ (250, 300, 350 і 400 кг/м³) і Na₂CO₃ (10, 40, 70 кг/м³).

Результати досліджень впливу концентрації Na₂CO₃, Na₂S₂O₃ та температури на кінематичну в'язкість, густину, рН та окисно-відновний потенціал розчину представлено у табл. 3.1.

За експериментальними даними (табл. 3.1) встановлено вплив температури (Т, К) і концентрацій натрію карбонату ($C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, кг/м³) та натрію тіосульфату ($C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, кг/м³) на кінематичну в'язкість ($\nu \times 10^6$, м²/с) і густину (ρ , кг/м³) хінгідронного поглинального розчину з вмістом хінгідрону 5 кг/м³ і натрію гідрокарбонату 10 кг/м³:

$$\nu = 287,786e^{0,00372C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 0,00141C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - 0,0192T}, \quad (3.1)$$

$$\rho = 1179,615 + 0,744C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 0,422C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - 0,529T. \quad (3.2)$$

Для рівняння регресії для кінематичної в'язкості коефіцієнт детермінації моделі $R^2 = 0,985$, стандартна похибка наближення - 0,025.

Таблиця 3.1 - Результати досліджень впливу концентрацій інгредієнтів і температури на властивості поглинальних розчинів

| № | Концентрації інгредієнтів, С, кг/м ³ | | Густина, ρ, кг/м ³ | | | В'язкість кінематична, $\nu \times 10^6$, м ² /с | | | рН | ОВП, мВ |
|----|---|---------------------------------|-------------------------------|------|------|--|------|------|------|---------|
| | | | за температур Т, К | | | за температур Т, К | | | | |
| | Na ₂ S ₂ O ₃ | Na ₂ CO ₃ | 293 | 303 | 313 | 293 | 303 | 313 | | |
| 1 | 250 | 10 | 1140 | 1134 | 1128 | 1,51 | 1,33 | 1,08 | 8,24 | -179 |
| 2 | | 40 | 1159 | 1153 | 1148 | 1,67 | 1,43 | 1,22 | 9,21 | -231 |
| 3 | | 70 | 1182 | 1178 | 1171 | 1,93 | 1,57 | 1,28 | 9,36 | -245 |
| 4 | 300 | 10 | 1156 | 1153 | 1147 | 1,61 | 1,36 | 1,09 | 8,31 | -193 |
| 5 | | 40 | 1181 | 1174 | 1167 | 1,79 | 1,49 | 1,33 | 9,26 | -239 |
| 6 | | 70 | 1201 | 1206 | 1200 | 2,12 | 1,71 | 1,37 | 9,34 | -266 |
| 7 | 350 | 10 | 1180 | 1172 | 1166 | 1,75 | 1,45 | 1,18 | 8,17 | -203 |
| 8 | | 40 | 1201 | 1196 | 1192 | 1,95 | 1,58 | 1,31 | 9,25 | -256 |
| 9 | | 70 | 1223 | 1218 | 1212 | 2,26 | 1,81 | 1,50 | 9,41 | -289 |
| 10 | 400 | 10 | 1204 | 1198 | 1193 | 1,92 | 1,56 | 1,32 | 8,30 | -236 |
| 11 | | 40 | 1225 | 1219 | 1213 | 2,20 | 1,74 | 1,46 | 9,20 | -281 |
| 12 | | 70 | 1245 | 1238 | 1233 | 2,44 | 1,96 | 1,58 | 9,39 | -304 |

Залежності впливу концентрацій Na₂S₂O₃ та Na₂CO₃ на в'язкість поглинального розчину показують, що їх збільшення в поглинальному розчині призводить до значного зростання його в'язкості. Внаслідок цього швидкість абсорбції сірководню таким розчином зменшиться, що негативно вплине на ступінь очищення газу. Із зростанням концентрації Na₂CO₃ в'язкість поглинального розчину зростає дещо різкіше, порівняно з Na₂S₂O₃.

Залежність в'язкості поглинального розчину за різної температури показує, що збільшення температури розчину призводить до зменшення його в'язкості. З одного боку, із зменшенням в'язкості розчину збільшується швидкість абсорбції, а з другого, із збільшенням температури абсорбційна здатність розчину (розчинність газів) дещо зменшується.

Дослідження за ще вищих концентрації Na₂S₂O₃ (400...500 г/дм³) показали на різке підвищення в'язкості розчину. Так, для розчину 5-10-250-40 в'язкість рівна $1,67 \times 10^{-6}$, для 5-10-400-40 – $2,2 \times 10^{-6}$ м²/с, а для розчину 5-10-500-40 (в табл. не показано) – $3,5 \times 10^{-6}$ м²/с. Приріст в'язкості від збільшення концентрації натрію тіосульфату від 250 до 400 г/дм³ становить майже 32%, а від 250 до 500 – практично 100 %. Очевидно, що підвищення концентрації натрію тіосульфату у

розчині більше ніж 400 г/дм^3 негативно впливатиме на швидкість сорбції компонентів газу й, відповідно, на ступінь його очищення.

Залежності впливу концентрацій $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та Na_2CO_3 на густину поглинального розчину показують, що із збільшенням їх вмісту в ХПР густина також зростає. Лінійне рівняння регресії для густини поглинального розчину коефіцієнт детермінації моделі $R^2 = 0,993$, стандартна похибка наближення - 2,64. Збільшення температури розчину призводить до її зменшення. У цілому результати досліджень впливу двох основних інгредієнтів повністю підтверджують закономірності, одержані раніше [210], і значно їх розширюють.

Значення рН поглинальних розчинів перебуває в межах 8,2...9,5 і зростає з підвищенням концентрації Na_2CO_3 . Очевидно, що використання висококонцентрованих за натрію карбонатом розчинів (40 кг/м^3 і більше) не є виправданим, оскільки, як відомо, за високих рН зменшуватиметься селективність окиснення гідрогенсульфіду до сірки. Збільшення концентрації натрію тіосульфату в розчині на значення рН практично не впливає. Так, для розчинів 5-10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -70 в межах досліджуваних концентрацій натрію тіосульфату $250...400 \text{ г/дм}^3$ рН дорівнює 9,36...9,41.

Селективність окиснення до сірки, як відомо, залежить від окисно-відновного потенціалу. Чим він більший в абсолютному значенні, тим менша селективність за сіркою. Окисно-відновний потенціал поглинальних розчинів знаходиться в межах $-0,180...-0,320 \text{ В (х.с.е)}$. Спостерігається його зростання з підвищенням концентрації натрію карбонату від 10 до 40 кг/м^3 , а за подальшого росту концентрації зміна його незначна.

Перенесення речовини на границі розділу фаз рідина – газ пов'язане з поверхневим натягом розчину. Як і очікувалось, зміна концентрацій неорганічних солей - натрію тіосульфату, натрію карбонату і, як покажуть наступні дослідження, натрію гідрогенкарбонату - на поверхневий натяг водного розчину практично не впливає. Значення поверхневого натягу для досліджуваних розчинів дорівнює $(50...58) \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

3.2.2 Вплив температури та концентрацій хінгідрону й натрію гіdroгенкарбонату

У другій частині досліджень вивчено вплив концентрацій натрію гіdroгенкарбонату, хінгідрону та температури на кінематичну в'язкість, густина, рН розчину та його окисно-відновний потенціал. Для досліджень використовували поглинальні розчини, які містили $40 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ і $350 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. У розчинах змінювали концентрації хінгідрону - 2,5; 5; 10; 15 і NaHCO_3 2,5; 5; 10; 20. Результати досліджень представлені на рис. 3.1-3.9.

Із збільшенням концентрацій досліджуваних інгредієнтів густина розчинів дещо зростає (рис. 3.1). Так, значення густини для розчину 2,5-5-350-40 за температури 20°C становить $1,284$, а для розчинів 15-5-350-40 і 2,5-20-350-40 – $1,287 \text{ кг/м}^3$. Із збільшенням температури густина розчинів зменшується (рис. 3.2). У межах досліджуваних температур це зменшення є незначним. Так, за температури 20°C густина розчину 2,5-2,5-350-40 становить $1,281$, а за 40°C – $1,269 \text{ кг/м}^3$.

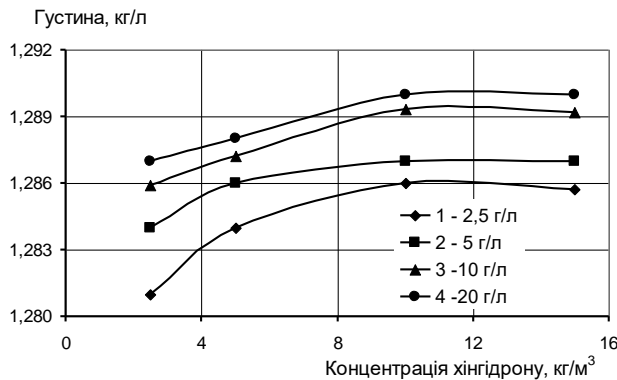


Рисунок 3.1 - Залежність густини ХПР від концентрації хінгідрону за різної концентрації NaHCO_3 , кг/м^3 :

1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20

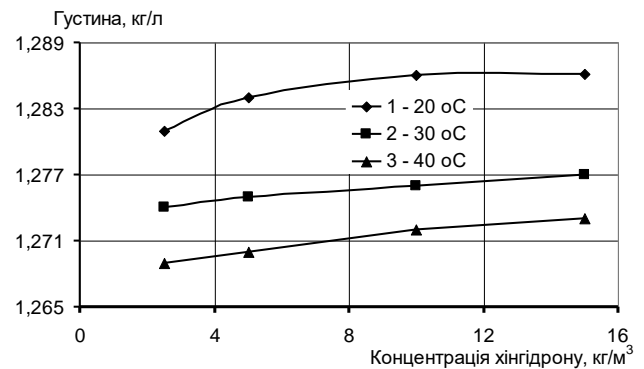


Рисунок 3.2 - Залежність густини поглинального розчину від

концентрації хінгідрону за різної

температури, $^\circ\text{C}$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40

Вплив температури й концентрацій інгредієнтів на кінематичну в'язкість розчинів показано на рис. 3.3. Із збільшенням концентрації хінгідрону змінюється в'язкість поглинального розчину. За концентрації 5 кг/м^3 хінгідрону крива в'язкості має мінімум, який спостерігається за різних температур. Очевидно, що за цієї концентрації хінгідрону спостерігається максимальне

утворення асоціатів олігомеризованого хінгідрону з іонами Na^+ [113].

Із збільшенням концентрації натрію гідрокарбонату в розчині в'язкість його тільки зростає. Значний приріст значень в'язкості спостерігається під час переходу від розчинів з вмістом натрію гідрокарбонату від 2,5 до 5 $\text{кг}/\text{м}^3$, і, особливо, для низьких концентрацій хінгідрону. Підвищення температури зменшує в'язкість розчину (рис. 3.4).

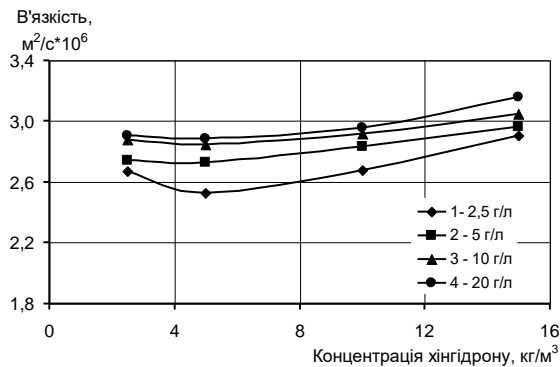


Рисунок 3.3 - Залежність

кінематичної в'язкості поглинального розчину від концентрації хінгідрону за різної концентрації NaHCO_3 , $\text{кг}/\text{м}^3$:

1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20

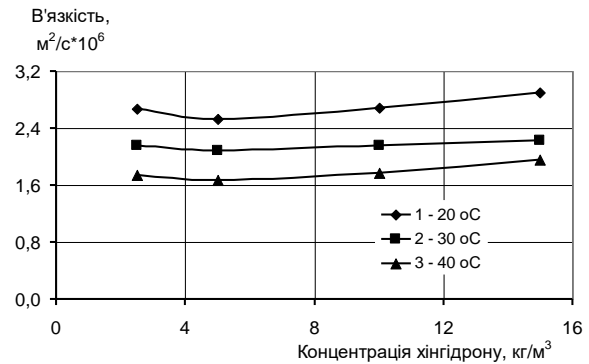


Рисунок 3.4 - Залежність

кінематичної в'язкості ХПР складу, $\text{кг}/\text{м}^3$: хінгідрон-2,5-350-40 від концентрації хінгідрону за різної температури, °C: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40

Як видно з рис. 3.5, збільшення концентрацій натрію гідрокарбонату і хінгідрону зменшує значення рН розчину. На кривій залежності рН від концентрації NaHCO_3 можна виділити зони значного (концентрації натрію гідрокарбонату до 10 $\text{кг}/\text{м}^3$) і незначного (більше 10) зменшення рН. Отже, добавка натрію гідрокарбонату до поглинального розчину, як і очікувалось, зменшує значення рН поглинального розчину. За концентрації натрію гідрокарбонату 10 $\text{кг}/\text{м}^3$ і більше практично всі досліджувані розчини мали рН менше 9, за якого досягатиметься висока селективність окиснення гідрокарбонату до сірки. Так як гідрокарбонат утворюється в процесі сіркоочищення, то потрібно не додавати його до розчину, а регулювати його вміст, а точніше співвідношення його до натрію карбонату, здійснюючи декарбонізацію поглинального розчину.

Збільшення концентрацій NaHCO_3 і хінгідрону у розчині впливає також на

його окисно-відновний потенціал. Як показали результати досліджень, на кривих впливу концентрації натрію гідрокарбонату на ОВП є екстремуми за значення 10 кг/м^3 (рис. 3.6).

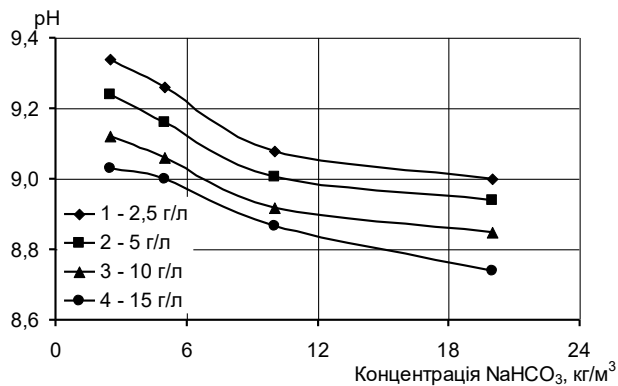


Рисунок 3.5. - Залежність рН ХПР від концентрації NaHCO_3 за різної концентрації хінгідрону, кг/м^3 : 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

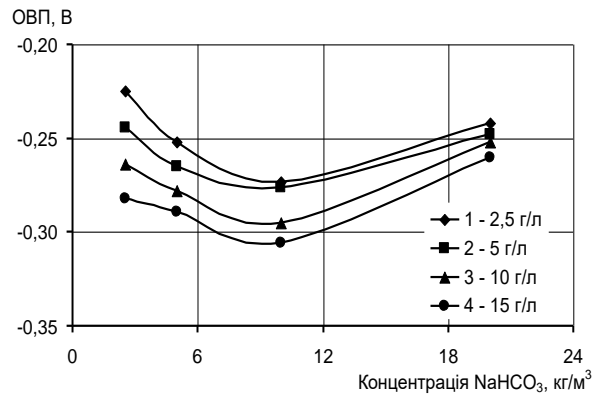


Рисунок 3.6 - Вплив концентрації NaHCO_3 на значення ОВП розчину за різних концентрацій хінгідрону, г/дм^3 : 1 - 2,5; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 15

Очевидно, за низьких концентрацій гідрокарбонату це пов'язано з його впливом на рН, а далі ще й на співвідношення концентрацій окисної (хіноної) і відновної (гідрохіноної) форм хінгідронного окисника-каталізатора, як це видно з рівняння Нернста :

$$E_{298} = E_0 - 0.05912 \cdot \text{pH} + 0.02956 \cdot \lg \frac{C_{\text{ок.ф.}}}{C_{\text{від.ф.}}}, \quad (3.3)$$

де E_0 – стандартний окисно-відновний потенціал хінгідрону, В; $C_{\text{ок.ф.}}$ і $C_{\text{від.ф.}}$ - концентрації окисної і відновної форм хінгідронного окисника, екв/дм^3 .

З формули видно, що із збільшенням лужності розчину потенціал E падає. Значення рівноважного потенціалу за досліджуваних концентрацій інгредієнтів розчину змінюється в межах $-0,22 \dots -0,29$ В (х.с.е).

На відміну від неорганічних солей ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHCO_3 і Na_2CO_3), із збільшенням концентрації хінгідрону у розчині поверхневий натяг розчину зростає в більшій мірі, і для розчину 15-10-350-40 відбувається його збільшення, порівняно з 5-10-350-40, на 28%. Очевидно, що із забрудненим газом, що поступає на очищення, можуть вноситись ПАР, які впливатимуть на

поверхневий натяг хінгдронного розчину.

3.3 Обґрунтування вибору масообмінного апарату для здійснення процесів хемосорбції газів хінгдронним поглинальним розчином

Опис процесів хемосорбції H_2S з газів і O_2 з повітря ХПР, потребує розв'язку рівнянь дифузійного переносу розчиненого кисню, дифузійного переносу олігомерів хінгдрону, а також хімічної кінетики реакції. Для аналітичного розв'язку таких рівнянь використовують спрощені моделі, що ґрунтуються на допущеннях відносно руху середовища, геометричної форми міжфазної поверхні тощо, тому для опису процесів хемосорбції газів поглинальним розчином ми вибрали двоплівкову модель, яка є наочнішою й спирається на простіший математичний апарат [136,138,217].

3.3.1 Вихідні дані та формули для розрахунків

Згідно з плівковою теорією масообміну [138], коефіцієнти масовіддачі газової β_G і рідинної фаз β_R пов'язані з коефіцієнтом масопередачі K за рівнянням:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\beta_G} + \frac{m^*}{\beta_R}, \quad (3.4)$$

де m – коефіцієнт фазового розподілу; $1/\beta_G$ і m/β_R – опори газової і рідинної фаз, відповідно.

Коефіцієнти масовіддачі в газовій (β_G) і рідинній (β_R) фазах пов'язані з гідродинамічними умовами в масообмінних апаратах, геометричними розмірами та фізико-хімічними властивостями поглинального розчину співвідношеннями між критеріями подібності процесів масопередачі [138]:

$$Sh = A \cdot Re^m \cdot Sc^n, \quad (3.5)$$

де Sh – критерій (число) Шервуда, $Sh = \beta \cdot d/D$; Re – критерій Рейнольдса, $Re = \omega d/\nu$; Sc – критерій Шмідта, $Sc = \nu/D$; β - коефіцієнт масовіддачі, $m/c = \frac{\text{кмоль}}{m^2 \cdot c \cdot \text{кмоль}/m^3}$; A , m і n - коефіцієнти; d – визначальний розмір, m ; D – коефіцієнт дифузії, m^2/c ; ω - швидкість потоку, m/c ; ν - кінематична в'язкість, m^2/c .

Гідродинамічні фактори впливають найбільше, бо залежно від типу апарату й гідродинамічного режиму коефіцієнт масовіддачі пропорційний швидкості потоку в степені 0,3...1 [138].

Для більшості промислових масообмінних апаратів та основних міжфазних систем коефіцієнти A , m і n є відомі [138]. З критеріальних рівнянь (4.5) для 3 типів абсорберів (насадковий, барботажний та Вентурі) ми вивели вирази для коефіцієнтів масовіддачі для газової й рідинної фаз у такому вигляді:

$$\beta_{\Gamma} = A_{\Gamma} \cdot v_{\Gamma}^a \cdot D_{\Gamma}^b \cdot \omega_{\Gamma}^c \cdot d^e, \quad (3.6)$$

$$\beta_p = A_p \cdot v_p^a \cdot D_p^b \cdot U^c \cdot d^e, \quad (3.7)$$

де a , b , c , e – розрахункові коефіцієнти, U – густина зрошування, $m^3/(m^2 \cdot c)$.

Для порівняння впливу різних чинників на коефіцієнти масовіддачі в основних типах масообмінної апаратури ми звели коефіцієнти критеріальних рівнянь A , m , n для газової і рідинної фаз в табл. 3.2, а розрахункові коефіцієнти a , b , c , e - в табл. 3.3. Одержані залежності дають змогу оцінити вплив фізико-хімічних та гідродинамічних чинників на коефіцієнти масовіддачі, а через них – на величини дифузійних опорів, що створюють газова й рідинна фази.

Таблиця 3.2 - Рекомендовані коефіцієнти критеріальних рівнянь процесів масопередачі [138]

| Тип абсорбера | Газова фаза | | | Рідинна фаза | | |
|---------------|-------------------|------|------|------------------|------|-----|
| | A | m | n | A | m | n |
| Насадковий | 0,4 | 0,67 | 0,33 | 0,002 | 0,77 | 0,5 |
| Барботажний | $0,12(d/4)^{0,5}$ | 0,7 | 0,5 | $1,2(d/4)^{0,5}$ | 0,7 | 0,5 |
| Диспергуючий | 0,011 | 0,72 | 0,33 | 0,38 | 0,41 | 0,5 |

Нами оцінено вплив концентрацій натрію карбонату і натрію тіосульфату, температури й тиску на зміну коефіцієнтів масовіддачі та, відповідно, дифузійних опорів у рідинній і газовій фазах в основних типах абсорберів. Вихідні дані для розрахунку: продуктивність за газом - 100000 $nm^3/год$, вміст сірководню в газі - 0,17 %об. Ці параметри відповідають природному газу Локачинського родовища Волинської обл.

Порівняння фазових опорів здійснювали для 2-ох розчинів з концентраціями, $кг/м^3$: хінгідрону – 5, натрію карбонату – 10, натрію тіосульфату

– 200 (скорочено 5-10-200) і хінгідрону – 5, натрію карбонату – 30, натрію тіосульфату – 300 (скорочено 5-30-300). Фізико-хімічні властивості розчинів представлені вище.

Таблиця 3.3 - Розрахункові показники степенів залежності коефіцієнтів масовіддачі від фізичних і гідродинамічних факторів

| Тип абсорбера | Газова фаза | | | | Рідинна фаза | | | |
|---------------|-------------|------|------|-------|--------------|-----|------|-------|
| | a | b | c | e | a | b | c | e |
| Насадковий | -0,33 | 0,67 | 0,67 | -0,33 | -0,27 | 0,5 | 0,77 | -0,23 |
| Барботаажний | -0,2 | 0,5 | 0,7 | -0,3 | -0,2 | 0,5 | 0,7 | 0,2 |
| Диспергуючий | -0,39 | 0,67 | 0,72 | -0,28 | 0,09 | 0,5 | 0,41 | -0,59 |

Густина повітря (н.у.) $\rho = 1,293 \text{ кг/м}^3$. Густина газової суміші ($\text{CH}_4 + 0,17\% \text{ об. H}_2\text{S}$) (за метаном, н.у.) $\rho = 0,714 \text{ кг/м}^3$. За іншого тиску (P , МПа) густину газів розраховують як :

$$\rho = \frac{\rho_0 \cdot P}{0,1} . \quad (3.8)$$

$$\text{Тоді (10 МПа, } \text{CH}_4 + 0,17\% \text{ об. H}_2\text{S}) \rho = \frac{\rho_0 \cdot P}{0,1} = \frac{0,714 \cdot 10}{0,1} = 714,28 \text{ кг/м}^3.$$

В'язкість газів, $\mu \cdot 10^6$, Па·с (н.у.) : повітря - 17,3, кисню - 20,3, метану - 10,3, сірководню - 11,66. Розрахуємо в'язкість газу ($\text{CH}_4 + 0,17\% \text{ об. H}_2\text{S}$) за тиску 10 МПа [217]. Критичні параметри для газів : сірководню $T_{\text{кр}} = 373,55 \text{ К}$, $P_{\text{кр}} = 9,01 \text{ МПа}$, метану $T_{\text{кр}} = 191,05 \text{ К}$, $P_{\text{кр}} = 4,64 \text{ МПа}$. Приведені температура $\tau_1 = \frac{293,15}{191,05} = 1,53$, $\tau_2 = \frac{313,15}{191,05} = 1,64$, тиск $\pi = \frac{10}{4,64} = 2,15$. Співвідношення $\frac{\mu_p}{\mu_1} = 1,24$. Тоді в'язкість газу за тиску 10 МПа $= 1,24 \cdot 10,3 \cdot 10^{-6} = 12,8 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

3.3.2 Розрахунки коефіцієнтів дифузії

Розрахунок коефіцієнта дифузії сірководню у ХПР

Коефіцієнт молекулярної дифузії H_2S розраховували за формулою [218] :

$$D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{A \cdot B \cdot \sqrt{\mu} \left(\vartheta_A^{\frac{1}{3}} + \vartheta_B^{\frac{1}{3}} \right)^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (3.9)$$

де A і B – коефіцієнти, для газів $A = 1$, для води $B = 4,7$; $\vartheta_A = 32,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ – мольний об'єм сірководню в рідкому стані за нормальної температури кипіння, $\text{см}^3/\text{моль}$; $\vartheta_B = 18,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ – мольний об'єм води; $M_A = 34 \text{ кг/кмоль}$ – мольна

маса сірководню; $M_B = 18$ кг/кмоль – мольна маса води; μ – динамічна в'язкість розчину, мПа·с.

Для розрахунку коефіцієнта D_t за інших температур скористалися формулою [138,218]:

$$D_t = D_{20} \left[1 + \frac{0,2 \sqrt{\mu_{20}}}{\rho^{1/3}} (t - 20) \right], \quad (3.10)$$

$$(5-10-200) \quad D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 4,7 \sqrt{1,812} (32,9^{1/3} + 18,9^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{34} + \frac{1}{18}} = 1,367 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$D_{40} = 1,37 \cdot 10^{-9} \left[1 + \frac{0,2 \sqrt{1,812}}{1154^{1/3}} (40 - 20) \right] = 2,774 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$(5-30-300) \quad D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 4,7 \sqrt{2,69} (32,9^{1/3} + 18,9^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{34} + \frac{1}{18}} = 1,122 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$D_{40} = 1,47 \cdot 10^{-9} \left[1 + \frac{0,2 \sqrt{2,69}}{1240^{1/3}} (40 - 20) \right] = 2,496 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Розрахунок коефіцієнта дифузії кисню у ХПР

Розрахунки молекулярної дифузії кисню у хінгідронному поглинальному розчині здійснювали за формулою [138], однак користувались розрахунковими величинами для кисню: $v_A = 25,6$ см³/моль – мольний об'єм O₂ в рідкому стані за нормальної температури кипіння, см³/моль і $M_A = 32$ кг/кмоль – мольна маса O₂:

$$(5-10-200, 20 \text{ }^\circ\text{C}) \quad D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 4,7 \sqrt{1,812} (25,6^{1/3} + 18,9^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{32} + \frac{1}{18}} = 1,510 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$(5-10-200, 40 \text{ }^\circ\text{C}) \quad D_{40} = 1,37 \cdot 10^{-9} \left[1 + \frac{0,2 \sqrt{1,812}}{1154^{1/3}} (40 - 20) \right] = 3,064 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$(5-30-300, 20 \text{ }^\circ\text{C}) \quad D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 4,7 \sqrt{2,69} (25,6^{1/3} + 18,9^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{32} + \frac{1}{18}} = 1,239 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$(5-30-300, 40 \text{ }^\circ\text{C}) \quad D_{40} = 1,47 \cdot 10^{-9} \left[1 + \frac{0,2 \sqrt{2,69}}{1240^{1/3}} (40 - 20) \right] = 2,757 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Розрахунок коефіцієнта дифузії сірководню у природному газі

Коефіцієнт молекулярної дифузії сірководню в газі за температури досліджу (D_G , м²/с) розраховують за формулою [138]:

$$D_G = \frac{4,35 \cdot 10^{-8} \cdot T^{3/2}}{P \cdot (v_C^{1/3} + v_r^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_C} + \frac{1}{M_r}}, \quad (3.11)$$

де $v_c = 32,9$ см³/моль – мольний об'єм сірководню в рідкому стані за нормальної температури кипіння, см³/моль; $v_r = 29,6$ см³/моль – мольний об'єм

газу (метану) в рідкому стані за нормальної температури кипіння; $M_C=34$ кг/кмоль – мольна маса сірководню; $M_G = 16$ кг/кмоль – мольна маса метану, T – температура, К; P – загальний тиск, МПа,

$$(0,1 \text{ МПа}, 20 \text{ }^\circ\text{C}) D_G = \frac{4,35 \cdot 10^{-8} \cdot 293^{3/2}}{0,1 \cdot (32,9^{1/3} + 29,6^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{34} + \frac{1}{16}} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$(0,1 \text{ МПа}, 40 \text{ }^\circ\text{C}) D_G = \frac{4,35 \cdot 10^{-8} \cdot 313^{3/2}}{0,1 \cdot (32,9^{1/3} + 29,6^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{34} + \frac{1}{16}} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}.$$

На коефіцієнт дифузії обернено пропорційно впливає тиск. У розрахунках краще враховувати не абсолютний тиск, фугітивність газової суміші. Фугітивність (f) або леткість – це деяка формальна функція тиску P , яка дає можливість застосовувати рівняння опису властивостей ідеальних газів для опису властивостей реальних газів [136]:

$$f = \gamma P, \quad (3.12)$$

Коефіцієнт фугітивності γ залежить від тиску та температури і характеризує ступінь відхилення властивостей реального газу від ідеального.

Проведемо розрахунок фугітивності газової суміші – природного газу Локачинського родовища. Псевдокритичні параметри для суміші $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$:

$$T_{\text{пкр}} = N_A \times T_{\text{крA}} + N_B \times T_{\text{крB}} = 0,0017 \times 373,55 + 0,9983 \times 191,05 = 191,36 \text{ К},$$

$$P_{\text{пкр}} = N_A \times T_{\text{крA}} + N_B \times T_{\text{крB}} = 0,0017 \times 9,01 + 0,9983 \times 4,64 = 4,647 \text{ МПа}.$$

Приведені температура (τ) і тиск (π):

$$\tau = T / T_{\text{пкр}} = 308,15 / 191,36 = 1,61,$$

$$\pi = P / P_{\text{пкр}} = 10 / 4,647 = 2,15.$$

За цих параметрів, згідно з [138], коефіцієнт фугітивності сірководню (γ) становить 0,86. Тобто фугітивність газової суміші рівна $f^0 = \gamma \times P = 0,86 \times 10 \text{ МПа} = 8,6 \text{ МПа}$, а парціальна фугітивність сірководню в суміші $f_{\text{H}_2\text{S}} = N_{\text{H}_2\text{S}} \times f^0 = 0,0017 \times 8,6 = 0,01462 \text{ МПа}$. Коефіцієнт дифузії сірководню в метані за тиску 10 МПа розраховували з врахуванням фугітивності.

Коефіцієнти дифузії газу H_2S в CH_4 :

$$(10 \text{ МПа}, 20 \text{ }^\circ\text{C}) D_r = 1,98 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$(10 \text{ МПа}, 40 \text{ }^\circ\text{C}) D_r = 2,19 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Розрахунок коефіцієнта дифузії кисню в повітрі

Коефіцієнт молекулярної дифузії кисню в повітрі за температури 0°C (273 K) і тиску 0,1 МПа дорівнює $0,178 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ [138]. Коефіцієнт дифузії кисню D_T за температури T розраховали за формулою [219]:

$$D_T = D_{273} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,75}, \quad (3.13)$$

$$(0,1 \text{ МПа}, 20 \text{ }^\circ\text{C}) D_T = 0,178 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{293}{273}\right)^{1,75} = 2,01 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$(0,1 \text{ МПа}, 40 \text{ }^\circ\text{C}) D_T = 0,178 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{313}{273}\right)^{1,75} = 2,26 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}.$$

3.3.3 Розрахунок коефіцієнтів фазового розподілу

Система сірководень – хінгідронний поглинальний розчин

Коефіцієнт фазового розподілу (m) є складовою дифузійного опору в рідинній фазі (m/β_p) і залежить від температури та складу розчину. Під час збільшення температури константа m різко зростає [138]. Так, коефіцієнт фазового розподілу для водного розчину H_2S за температури 20 °C рівний $m_{px}(\text{H}_2\text{S}) = 490 \cdot 10^2$, а 40 – $755 \cdot 10^2$ кПа [138,218].

Перерахунок коефіцієнта фазового розподілу у величини m_{pC} ($\text{м}^3 \cdot \text{Па} / \text{моль}$) і m_C (безрозмірна) здійснюють за формулами [138]:

$$m_{pC} = m_{px} \cdot \frac{M_p}{\rho_p}, \quad (3.14)$$

$$m_C = m_{px} \cdot \frac{M_p}{\rho_p \cdot R \cdot T}, \quad (3.15)$$

де m_{px} – коефіцієнт фазового розподілу для водних розчинів газів, кПа; M_p – середня мольна маса абсорбента, кг/кмоль; ρ_p – густина абсорбента, кг/м³; R – універсальна газова стала, $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – температура, К.

І для системи вода – сірководень:

$$(\text{H}_2\text{O}, 20 \text{ }^\circ\text{C}) m_C = \frac{490 \cdot 10^2 \cdot 18}{1000 \cdot 8,315 \cdot 293} = 0,362,$$

$$(\text{H}_2\text{O}, 40 \text{ }^\circ\text{C}) m_C = \frac{755 \cdot 10^2 \cdot 18}{1000 \cdot 8,315 \cdot 313} = 0,522.$$

У розчинах, порівняно з водою, коефіцієнт фазового розподілу змінюється. Якщо в розчині є речовини, які не взаємодіють з розчиненим компонентом, то

розчинність газу зменшується, а константа m - зростає.

Коефіцієнт фазового розподілу з поправкою на іонну силу водного розчину знайдемо за емпіричною формулою [138] :

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{m_c}{1 - (K_r' + \Sigma K^- Z^+ + \Sigma K^+ Z^-) C^{0,75}}, \quad (3.16)$$

де K_r' , K^- , K^+ – поправкові коефіцієнти на присутність розчиненого газу, відповідно негативних і позитивних іонів; Z^+ , Z^- – кількість позитивних і негативних іонів; C – концентрація абсорбента, кмоль/м³.

Концентрацію розчину і коефіцієнти розраховуємо за $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тоді $K_r = 0$ (приймаємо), $K^- = 0,2$ (аналогічно до SO_4^{2-}), а $K^+ = 0,16$ [138]. Отже:

$$(5-10-200) C = \frac{G_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{200}{158} = 1,266 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$(5-30-300) C = \frac{G_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{300}{158} = 1,899 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$(20 \text{ }^\circ\text{C}, 5-10-200) m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,362}{1 - (0,16 \cdot 2 + 0,2 \cdot 1) \cdot 1,266^{0,75}} = 0,954,$$

$$(40 \text{ }^\circ\text{C}, 5-10-200) m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,522}{1 - (0,16 \cdot 2 + 0,2 \cdot 1) \cdot 1,266^{0,75}} = 1,376,$$

$$(20 \text{ }^\circ\text{C}, 5-30-300) m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,362}{1 - (0,16 \cdot 2 + 0,2 \cdot 1) \cdot 1,899^{0,75}} = 2,280,$$

$$(40 \text{ }^\circ\text{C}, 5-30-300) m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,522}{1 - (0,16 \cdot 2 + 0,2 \cdot 1) \cdot 1,899^{0,75}} = 3,287.$$

Тобто за рахунок наявності у розчині баластних речовин (що не взаємодіють з сірководнем) відбувається збільшення коефіцієнта m_c у $0,954/0,362 = 2,64$ рази для розчину 5-10-200 і у $2,280/0,362 = 6,30$ разів – для розчину 5-30-300. У стільки ж разів, відповідно, падає розчинність сірководню, а m_{PC} зростає.

Водночас, під час взаємодії розчиненого газу з компонентами ХПР (сірководень з натрію карбонатом й окисною формою хінгідронного окисника), розчинність газу збільшується, а m – зменшується [138].

Система хінгідронний поглинальний розчин – кисень повітря.

Розчинність O_2 у воді є значно менша, порівняно з H_2S . Коефіцієнт фазового розподілу для системи вода - кисень повітря дорівнює [138,219]:

$$(20 \text{ }^\circ\text{C}) m_{\text{px}} = 40500 \cdot 10^2 \text{ кПа},$$

$$(40\text{ }^{\circ}\text{C}) m_{\text{рх}} = 55600 \cdot 10^2 \text{ кПа},$$

$$(20\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{H}_2\text{O}) m_{\text{C}} = \frac{40500 \cdot 10^2 \cdot 18}{1000 \cdot 8,315 \cdot 293} = 29,92,$$

$$(40\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{H}_2\text{O}) m_{\text{C}} = \frac{55600 \cdot 10^2 \cdot 18}{1000 \cdot 8,315 \cdot 313} = 38,45.$$

Коефіцієнт фазового розподілу для системи хінгідронний поглинальний розчин - кисень повітря з врахуванням іонної сили розчину дорівнює:

$$(20\text{ }^{\circ}\text{C}, 5-10-200) m_{\text{O}_2} = \frac{29,92}{1 - (0,16 \cdot 2 + 0,2 \cdot 1) \cdot 1,266^{0,75}} = 78,87,$$

$$(40\text{ }^{\circ}\text{C}, 5-10-200) m_{\text{O}_2} = \frac{38,45}{1 - (0,16 \cdot 2 + 0,2 \cdot 1) \cdot 1,266^{0,75}} = 101,36,$$

$$(20\text{ }^{\circ}\text{C}, 5-30-300) m_{\text{O}_2} = \frac{29,92}{1 - (0,16 \cdot 2 + 0,2 \cdot 1) \cdot 1,899^{0,75}} = 188,41,$$

$$(40\text{ }^{\circ}\text{C}, 5-30-300) m_{\text{O}_2} = \frac{38,45}{1 - (0,16 \cdot 2 + 0,2 \cdot 1) \cdot 1,899^{0,75}} = 242,12.$$

Аналогічно як і з сірководнем, за рахунок наявності в розчині баластних речовин, що не взаємодіють з киснем, відбувається збільшення коефіцієнта m_{C} у 2,64 рази для розчину 5-10-200 і у 6,30 разів – для розчину 5-30-300.

3.3.4 Розрахунок фазових опорів

Розрахунок коефіцієнтів масовіддачі й опору з боку рідинної фази

Розрахунки показують, що для насадкового абсорбера, заповненого кільцями Рашіга $50 \times 50 \times 5$ насипом, коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі за температури $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску $0,1\text{ МПа}$ для розчину 5-10-200 рівний $3,45 \times 10^{-5}$, а для розчину 5-30-300 – $1,79 \times 10^{-5} \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кмоль}/\text{м}^3}$, тобто зменшується майже в 2 рази.

Тобто збільшення концентрацій інгредієнтів у розчині зменшує коефіцієнт масовіддачі у рідинній фазі.

Розрахунки впливу температури на коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі для розчину 5-10-200 за рівнянням (4.11) показали, що підвищення температури від 20 до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводить до збільшення $\beta_{\text{р}}$ в 1,22 рази, а для розчину 5-30-300 – в 2,81 рази. Тобто підвищення температури збільшує коефіцієнт масовіддачі у рідинній фазі, і чим концентрованіші розчини, тим в більшій мірі.

Розрахункові формули для вибраних абсорберів (табл. 3.2, 3.3) значно

відрізняються значенням коефіцієнта A , тому абсолютне значення коефіцієнтів масовіддачі в рідинній фазі для барботажного й диспергуючого абсорберів є більшими, ніж для насадкового. Крім того, гідродинамічні умови в абсорберах, наведених в табл. 4.2, відрізняються як за величинами швидкостей газу й густини зрошування рідини, так і визначальної поверхні. Якщо умовно прирівняти гідродинамічний режим (величини U і d) для насадкового і барботажного абсорберів, то порівняння β_p показує, що для барботажного абсорбера (з ситчастими тарілками з переливом) коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі є більшим у ~ 200 разів. Тобто коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі зменшується в ряді диспергуючий – барботаажний – насадковий абсорбер.

Розрахунки показують, що опір рідинної фази (m/β_p) для розчину 5-30-300 за температури 40°C в насадковому абсорбері набуде значення $2,28 / 1,79 \times 10^{-5} = 12737,4 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кмоль}/\text{м}^3}$.

Розрахунок коефіцієнтів масовіддачі й опору з боку газової фази

Коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі не залежить від властивостей поглинального розчину. Розрахунки показують, що для насадкового абсорбера коефіцієнт β_g рівний $3,53 \times 10^{-2} \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кмоль}/\text{м}^3}$ за тиску $0,1$ МПа. Тоді величина $1/\beta_g$ набуде значення $28,36$, що в у ~ 450 разів менше опору рідинної фази. У випадку лімітування процесу опором рідинної фази рекомендовано використовувати такий масообмінний апарат, у якому можливе швидке оновлення поверхневого шару рідини. Як відомо, насадкові абсорбери створюють розвинуту турбулентність переважно у газовій фазі, тому їх не доцільно використовувати для цього процесу за таких умов [138].

У барботаажних і диспергуючих абсорберах, як показують розрахунки, опір рідинної фази також є більшим, ніж опір газової, але ці величини одного порядку. У такому випадку найдоцільнішим буде апарат, у якому здійснюється швидке оновлення як газової, так і рідинної плівки (низький дифузійний опір газової й рідинної фаз). У барботаажних абсорберах, особливо з ситчастими тарілками, контакт між газом і рідиною здійснюється не тільки шляхом барботаажу, але і в

зонах піни, бризок та туману. Отже, крім ефективного оновлення поверхневого шару рідини, здійснюється інтенсивне оновлення поверхневого шару газу. Однак інтенсифікація процесів у барботажних абсорберах призводить до підвищення гідравлічного опору проходженню газу. У форсункових апаратах газова фаза сильно турбулізована. Пограничний шар газу довкола крапель рідини має незначну товщину і, відповідно, низький дифузійний опір. Однак відбувається коалесценція крапель, що падають, і тому поверхня контакту внизу колон є менша. У розпилювальних абсорберах також важко створити протитечійний режим роботи, можливе забивання форсунок та підвищені питомі витрати енергії на диспергування рідини.

Природні гази, як правило, перебувають під високим тиском (10 МПа і більше). З економічної і технологічної точок зору очищувати їх від сірководню доцільно також під тиском, що дасть змогу зберегти енергію газів та повернути їх в магістраль без додаткового дотискування.

Залежність коефіцієнта масовіддачі в газовій фазі від тиску зумовлена його впливом на коефіцієнт дифузії газу і є обернено пропорційною [138,201,218]. Так, розрахунки для насадкового абсорбера показують, що для процесу під тиском 10 МПа, порівняно з процесом під атмосферним тиском, коефіцієнт масовіддачі з боку газової фази зменшується від $3,53 \times 10^{-2}$ до $1,64 \times 10^{-3} \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кмоль}/\text{м}^3}$, тобто більше ніж у 20 разів. Отже, під час здійснення хемосорбції сірководню під тиском дифузійний опір газової фази буде збільшуватись. Так, за тиску 10 МПа для насадкового абсорбера значення $1/\beta_T$ рівне 608,27.

Вищенаведені розрахунки дають змогу зробити висновок, що для насадкових абсорберів основний дифузійний опір процесу буде зосереджений в рідинній фазі, хоча при збільшенні тиску все більшу роль буде відігравати опір газової фази. У барботажних і диспергуючих абсорберах на процес впливатиме опір як газової, так і рідинної фаз, так як ці величини одного порядку. Із збільшенням тиску основний опір все більше буде зосереджений у газовій фазі. Тобто коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі зменшується в ряді диспергуючий – барботажний – насадковий абсорбер.

На основі накопичених даних по роботі абсорбера ГАКД у різних масообмінних і теплових процесах та вищевикладеного можна рекомендувати його як апарат, який найбільше відповідає фізико-хімічним основам очищення безкисневих газів від сірководню під атмосферним тиском (як хемосорбції сірководню, так і кисню). Для використання у процесах очищення газів від сірководню під тиском доцільніше використовувати барботажні абсорбери. Тому у наступних розділах ми основну увагу будемо приділяти цим двом апаратам – барботажному абсорберу й абсорберу ГАКД.

3.4. Висновки до розділу

1. Концентрації інгредієнтів хінгідронних поглинальних розчинів, за яких відсутня їхня кристалізація та досягаються раціональні фізико-хімічні та окисно-відновні властивості у масообмінних і регенераційних процесах, рекомендовано вибирати в межах, г/дм³: Na₂S₂O₃ 200...400, Na₂CO₃ 10...40, хінгідрону 2...10 і NaHCO₃ 20...10. Вибір тих чи інших рекомендованих концентрацій, в основному, буде визначатись типом газу, вмістом у ньому H₂S, бажаним продуктом очищення та необхідними швидкостями процесів на стадіях хемосорбції газу й регенерації розчину.
2. Основний вплив на властивості поглинальних розчинів, які зв'язані з швидкістю масообмінних процесів, здійснюють концентрації Na₂CO₃ і Na₂S₂O₃. Зростання густини й в'язкості розчинів за підвищеної концентрації цих інгредієнтів можна компенсувати незначним підвищенням температури (до 40°C).
3. Значення рН поглинальних розчинів знаходиться в межах 8,2...9,6 і зростає з підвищенням концентрації Na₂CO₃. Очевидно, що використання висококонцентрованих розчинів (70 кг/м³ Na₂CO₃ і більше) не є виправданим, бо за високих рН зменшуватиметься селективність окиснення H₂S до сірки.
4. Селективність окиснення до сірки залежить від окисно-відновного потенціалу поглинального розчину. ОВП (Pt) хінгідронних розчинів у межах досліджених

концентрацій інгредієнтів знаходиться в межах $-0,180 \dots -0,320$ В (х.с.е). Чим більший ОВП у абсолютному значенні, тим менша селективність за сіркою. Спостерігається різкіше зростання ОВП з підвищенням концентрації натрію карбонату від 10 до 40 кг/м³, а за подальшого росту концентрації до 70 кг/м³ зміна його незначна.

5. Зміна концентрацій натрію тіосульфату, натрію карбонату й гідрогенкарбонату у досліджених межах концентрацій на поверхневий натяг не впливає - $(50 \dots 58) \times 10^{-3}$ Дж/м². Із збільшенням концентрації хінгідрону поверхневий натяг дещо зростає, для розчину 15-10-350-40 відбувається його збільшення, порівняно з 5-10-350-40, на 28%.
6. Збільшення концентрацій інгредієнтів (натрію карбонату й натрію тіосульфату) в хінгідронному поглинальному розчині зменшує коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі, тобто збільшує її опір. Підвищення температури збільшує коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі, і чим концентрованіші розчини, тим в більшій мірі. Із збільшенням тиску газу збільшується опір газової фази.
7. Апаратом, який найбільше відповідає фізико-хімічним основам очищення безкисневих газів від сірководню під атмосферним тиском (серед насадкового, барботажного і диспергуючого типів абсорберів), є диспергуючий (форсунковий). Барботажні абсорбери доцільніше використовувати в процесах очищення газів від сірководню під тиском.
8. Значними перевагами серед масообмінної апаратури характеризується горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД), однак він не придатний для роботи під тиском. Тому у наступних розділах розглядатимемо процеси у 2-ох типах абсорберів - барботажному і ГАКД.

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях [11, 18, 31, 40, 43, 59].

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ УМОВ ПРИГОТУВАННЯ ТА СКЛАДУ РОЗЧИНІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ОКИСНО-ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІНГІДРОННОЇ ОКИСНОЇ СИСТЕМИ

У хінгідронному методі очищення газів від сірководню окиснення гідрогенсульфід-іону до сірки (за рівнянням 4.1) здійснюють окисною формою хінгідронного окисника {Q}, який під час того переходить у відновну форму {Q}H₂. Окисник регенерують з відновної форми до окисної шляхом окисненням його киснем повітря (рівняння 5). Регенований окисник у розчині знову взаємодіє з гідрогенсульфід-іоном. Так здійснюється хінонооберт:



У результаті сумування рівнянь одержуємо рівняння :



з якого видно, що хінгідронний окисник виконує роль каталізатора - носія кисню до сірководню.

Оцінимо окисно-відновний потенціал хінгідронного окисника E_x. Кожне з окисно-відновних рівнянь (4.1) і (4.2) опишемо двома півреакціями (4.3) і (4.4) та (4.5) і (4.6), відповідно :



Різниця потенціалів рівнянь (4.4) і (4.3) дорівнює E_x – 0,065. Рушійна сила другої окисно-відновної системи (рівняння 4.5 і 4.4) дорівнює 0,41 – E_x. Тобто потенціал хінгідронного окисника для досягнення високих швидкостей окиснення хемосорбованого сірководню і регенерації його киснем повітря повинен бути в межах 0,065...0,41В (середнє значення 0,17...0,18 В). Якщо ОВП окисника E_x буде занадто великий, то під час окиснення H₂S буде утворюватися не сірка, а сполуки сірки у вищих ступенях окиснення. Аналіз роботи

сіркоочисних установок вентиляційних газів за хінгдронним методом показав, що різниця $E^{\circ}_x - 0,065$ повинна бути у межах $0,05...0,2$ В, тобто потенціал окисника повинен бути в межах $0,115...0,265$ В [210].

4.1 Пошукові дослідження окисно-відновних властивостей хінгдронного поглинального розчину

Як показав огляд джерел інформації, для досліджень зміни окисно-відновних властивостей різних хінонних сполук часто використовують електрохімічні методи. Тому для вивчення зміни властивостей карбонатних розчинів хінгдрону під час приготування хінгдронного окисника застосували методи лінійної і циклічної вольтамперометрії.

Спочатку було вивчено електрохімічні аспекти поведінки хінгдрону в лужному розчині [222]. Анодні поляризаційні криві (рис. 4.1) свідчать, що збільшення вмісту хінгдрону 3, 5 чи 10 г/дм³ у карбонатних розчинах зміщує компромісний потенціал у бік додатних значень, що можна пов'язати зі зростанням швидкості реакцій відновлення, тому що нахил анодних кривих на початковій ділянці є однаковим (швидкість реакції окиснення в межах електрохімічної кінетики не змінюється). За потенціалу $E \geq -0,02$ В перетікання окиснення переходить в дифузійну кінетику (швидкість розгортки потенціалу дорівнює 0,08 мВ/с).

Зростання концентрації хінгдрону приводить до підвищення дифузійного струму (рис.4.1). Така його незначна зміна може вказувати на адсорбційні ускладнення анодних процесів [195].

Додавання до карбонатно-хінгдронного розчину натрію тіосульфату (рис. 4.2) супроводжується зростанням швидкості катодних та анодних реакцій, що свідчить про можливість перетікання реакцій відновлення та окиснення за його участі. Так, на анодній поляризаційній кривій за потенціалу $E = +0,70$ В спостерігається максимум густини струму $i = 118,42$ А/м². А за потенціалів більше 1 В спостерігається наступне підвищення струму, що пов'язане з

виділенням кисню в лужному водному розчині.

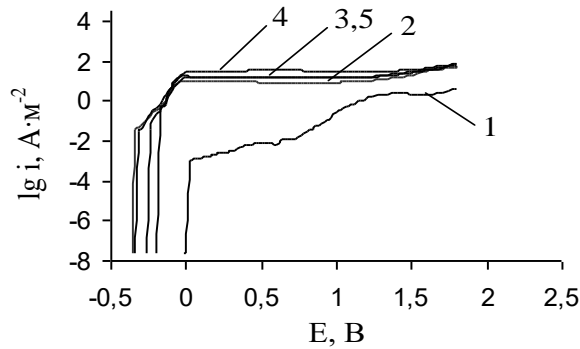


Рисунок 4.1 - Анодні поляризаційні криві Pt у розчинах складу, г/дм³: 1 - х/г 0, Na₂CO₃ 10; 2 - х/г 3, Na₂CO₃ 10; 3 - х/г 5, Na₂CO₃ 10; 4 - х/г 10, Na₂CO₃ 10; 5 - х/г 5, Na₂CO₃ 10 (1 доба вистоювання)

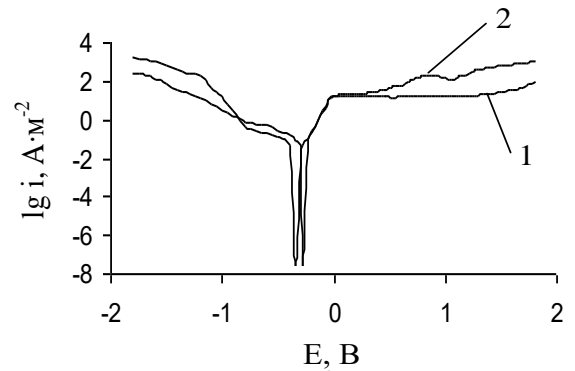


Рисунок 4.2 - Поляризаційні криві Pt в поглинальних розчинах складу, г/дм³: 1 - хінгідрону (х/г) 5, Na₂CO₃ 10; 2 - х/г 5, Na₂CO₃ 10, Na₂S₂O₃ 200

Отже, у хінгідронному поглинальному розчині будуть відбуватись процеси окиснення спочатку хінгідрону, далі натрію тіосульфату, а за великих потенціалів (більше 1 В) - виділення кисню з водних лужних розчинів. Очевидно, що здійснення електрохімічного окиснення за контрольованого потенціалу дасть змогу селективно здійснювати ці процеси.

4.2 Зміна властивостей хінгідронного поглинального розчину в циклічних процесах хемосорбції сірководню й регенерації розчину

Раніше було встановлено [112], що під час експлуатації приготовленого поглинального розчину в режимі абсорбція сірководню – регенерація розчину різко змінюється селективність окиснення гідрогенсульфід-іону. Свіжоприготовлений поглинальний розчин з вмістом соди 10 кг/м³ і хінгідрону 5 кг/м³ володіє високим значенням рН ≥ 10 і за рахунок цього основним продуктом окиснення гідрогенсульфіду є тіосульфат-іон. Здійснення 6...8 очисних циклів роботи дає змогу стабілізувати рН на рівні 8,8...8,85 і досягти високого ступеня окиснення гідрогенсульфіду до сірки (~88%). Показано, що це відбувається із появою і накопиченням NaHCO₃ та зміною співвідношення

$\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaHCO}_3$ в ході процесу . Однак у нашому випадку NaHCO_3 присутній в поглинальному розчині. Очевидно, що така зміна властивостей розчину й наступна їх стабілізація пов'язана з стабілізацією властивостей хінгідронного окисника, що використовується для приготування ХПР.

Для підтвердження цієї гіпотези були здійснені дослідження, що були спрямовані на вивчення зміни властивостей поглинального розчину, одержаного з хінгідронного окисника [223]. Для цього спочатку за трьома різними методиками приготували розчини з однаковими концентраціями, г/дм³: NaHCO_3 10, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 200, Na_2CO_3 30 і хінгідрону 5 та вивчали їх властивості. Збільшення соди до 30 г/дм³ у поглинальному розчині здійснено з метою збільшення поглинальної здатності хінгідронного розчину, що є доцільним під час очищення безкисневих газів. Як показали дослідження (табл. 4.1), незважаючи на однаковий склад розчинів, властивості їх різні.

Таблиця 4.1 - Вплив форми використання хінгідрону на властивості ХПР

| № р-ну | Умови приготування | pH | ОВП, В | Густина ρ , кг/дм ³ |
|--------|-------------------------|------|--------|-------------------------------------|
| 1 | без олігомеризації | 9,45 | -0,300 | 1,150 |
| 2 | олігомеризація 5 діб | 9,10 | -0,269 | 1,181 |
| 3 | олігомеризація > 1 року | 9,00 | -0,129 | 1,186 |

Розчин №1, одержаний без попередньої олігомеризації хінгідрону в содовому розчині безпосереднім змішуванням всіх інгредієнтів, характеризується найнижчою густиною $\rho = 1,15$ кг/дм³ і найвищим значенням pH = 9,45. Це можна пояснити незначним зв'язуванням іонів Натрію на утворення асоціату з неолігомеризованим хінгідронном [113]. Для хінгідронних розчинів, одержаних з попередньо олігомеризованого хінгідрону №2 (час олігомеризації 5 діб) і №3 (олігомеризація більше 1 року), значення pH є нижчим (9,1 і 9,0, відповідно), а густина дещо більша (1,181 і 1,186). Окисно-відновний потенціал розчинів також змінюється. Так, ОВП розчину з №2 не значно відрізняється від розчину №1 (-0,300 порівняно 0,269 мВ, х.с.е.) і різко відрізняється для розчину №3 (-0,129 мВ).

Для оцінки зміни окисно-відновних властивостей хінгідронних розчинів використовували електрохімічний метод – метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА) [195]. Роль окисника й відновника в цьому методі відіграють електроди, а величина потенціалу електрода, за якого сполука окиснюється або відновлюється, є надійною характеристикою його окисно-відновної здатності. За подавання «-» потенціалу на електрод він стає відновником, а за «+» - окисником. Із циклічних вольтамперограм можна дізнатись наскільки легко хінгідрон або інші сполуки окиснюються і відновлюється [174].

Для досліджень використовували потенціостат ПИ-50-1.1. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с. Електроди – платинові, електрод порівняння - хлорид-срібний. Площа робочої поверхні електрода становила 0,08 см². Зміну окисно-відновних властивостей розчинів спостерігали на кривих ЦВА платинового електрода в досліджуваних розчинах (рис. 4.3).

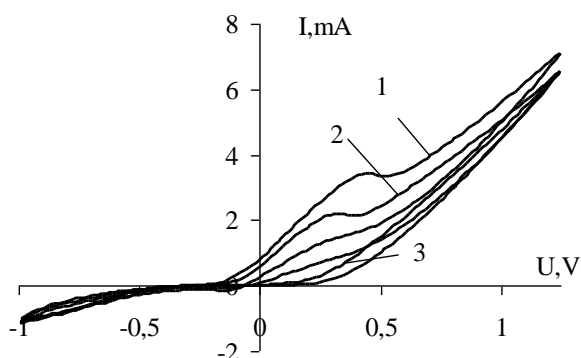


Рисунок 4.3 - ЦВА досліджуваних розчинів (табл. 4.1)

На анодних кривих прямого ходу (розгортання потенціалу в анодний бік) розчинів №1 і 2 спостерігається піки струмів окиснення, а на кривій розчину №3 такого піку немає. Очевидно, що в тих розчинах, можливо, за рахунок неповної олігомеризації хінгідрону, ще присутності його відновні форми, які можуть окиснюватись, і чим менше часу хінгідрон олігомеризували, тим в більшій мірі в розчині існують ці активні форми (моноаніон-радикали семіхінону). Однаковість катодних ділянок кривих і відсутність на них піків відновлення можна пояснити присутністю в розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у великій концентрації. Очевидно, що відбувається взаємодія його з окисником з утворенням

сульфозаміщених гідрокінонних форм як для неолігомеризованого (в більшій мірі), так і олігомеризованого хінгідрону (в меншій мірі).

Отже, попередня олігомеризація хінгідрону в лужному розчині впливає на його окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину. Окисні форми хінгідрону беруть участь у взаємодії з $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Попередня олігомеризація хінгідрону дає змогу зменшити його участь у цих реакціях.

Було також припущено [224], що циклічні маніпуляції з поглинальними розчинами в режимі хемосорбція сірководню – регенерація розчину (відновлення окисника сірководнем – окиснення киснем) дадуть змогу стабілізувати його окисно-відновні властивості. Можливо, що за рахунок таких маніпуляцій можна буде уникнути попередньої стадії олігомеризації хінгідрону в содовому розчині. З метою виявлення такої можливості (застосування для очищення газів розчину без попередньої олігомеризації хінгідрону) розчин №1 (табл. 4.3) насичували сірководнем з азото-сірководневої суміші в абсорбері барботажного типу (використовували установку, схема якої зображена на рис. 2.5), а потім регенерували, продуваючи повітрям. Перед кожним новим насиченням розчину сірководнем відділяли одержану сірку від розчину фільтруванням і додавали в розчин соду для досягнення загальної лужності, яка відповідає початковому вмісту натрію карбонату (30 кг/м^3). Визначали стаціонарний потенціал та рН, знімали криві ЦВА. Повторювані операції хемосорбція сірководню – регенерації розчину здійснювали до моменту стабілізації окисно-відновних властивостей поглинального розчину.

Результати досліджень представлені на рис. 4.4 і табл. 4.2. Як показали дослідження, з кожним циклом на кривих ЦВА зменшується пік струму окиснення, що вказує на зменшення вмісту відновної форми окисника в розчині. Починаючи з 2 циклу, за потенціалів вище 0,5 В, не так різко активізуються процеси окиснення з виділенням O_2 з водного розчину.

Значення рН і ОВП розчинів після кожного циклу також зменшуються. Так за початкових значень ОВП=-0,300 мВ і рН=9,45, вже після 4...5 циклу в розчині вони стабілізуються за значень -0,499 мВ і 8,6, відповідно, а на вольтамперних

кривих спостерігаються найменші піки окиснення (рис. 4.4). Хоча розчин №1 після 6 циклу абсорбція - регенерація має нижче значення рН, ніж розчин №3 (табл. 4.2), стаціонарний потенціал його є значно нижчим, що негативно впливає на селективність окиснення гідрогенсульфіду до сірки.

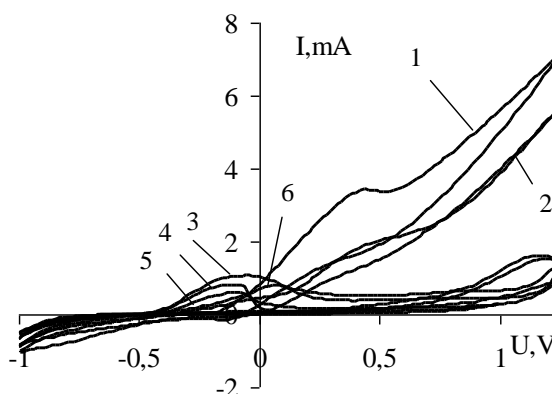


Рисунок 4.4 - Циклічні вольтамперні криві поглинальних розчинів після здійснення n циклів абсорбція-регенерація: 1 – початковий розчин; 2 - після 1 циклу; 3 - після 2 циклу; 4 - після 4 циклу; 5 – після 5 циклу; 6 – після 6 циклу.

Таблиця 4.2 - Зміна властивостей поглинальних розчинів від кількості циклів абсорбція – регенерація

| n циклів | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ОВП, В | -0,300 | -0,446 | -0,474 | -0,493 | -0,499 | -0,500 | -0,499 |
| рН | 9,45 | 9,05 | 8,82 | 8,69 | 8,65 | 8,6 | 8,6 |

Отже, циклічні маніпуляції з хінгідронним поглинальним розчином без попередньої олігомеризації хінгідрону стабілізували властивості досліджуваного розчину за 4...5 циклів хемосорбція сірководню – регенерація розчину. При цьому зменшилось значення рН, очевидно, що за рахунок накопичення у розчині натрію гідрогенкарбонату. Однак значення стаціонарного потенціалу електроду зменшилось, що не узгоджується з даними [113] і не сприяє «м'якій» окисній дії хінгідрону щодо сірководню з одержанням сірки. За присутності $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і здійснення циклів хемосорбція – регенерація хінгідронного розчину набуває все більших відновних властивостей. Це ще раз вказує на утворення і збільшення кількості гідроксидонних фрагментів ХОС.

4.3 Вплив методики приготування хінгідронного поглинального розчину з високими концентраціями інгредієнтів на його фізико-хімічні та окисно-відновні властивості

Технологія приготування ХПР, згідно з роботами [2, 123, 206], полягає у попередній олігомеризації хінгідрону в лужному розчині в спеціальних умовах (мольне співвідношення натрію карбонат : хінгідрон = 2:1, витримці 5 діб у присутності кисню) і наступному добавлянні інгредієнтів у розчин до досягнення відповідних концентрацій. Приготовлений за такою методикою поглинальний розчин проявляє максимальну селективність щодо окиснення хемосорбованого сірководню до сірки за рахунок утворення семіхінонних радикалів, які володіють невисоким значенням окисно-відновного потенціалу ОВП = $-50 \dots -150$ мВ (х.с.е.). Попередня олігомеризація хінгідрону за вищеприписаною технологією зменшує роль реакцій сульфозаміщення, які відбуваються в процесі очищення газів від сірководню. Неполімеризований хінон (хінгідрон) вступає в побічні реакції з натрію сульфідом (побічним продуктом окиснення сірководню киснем) з утворенням сульфо- ($\text{pH} < 9$) і дисульфозаміщених ($\text{pH} > 10$) хінонів (хінгідронів). Сульфозаміщені хінгідрони мають дещо вищий окисно-відновний потенціал, а відтак гіршу селективність окиснення H_2S до сірки [113]. Відомо, що у промислових методах очищення газів від H_2S хінонними методами (Takahaks, Stretford та ін.) як окисники хемосорбованого H_2S використовують сульфозаміщені хінонні сполуки [2,43].

Однак розроблена технологія приготування хінгідронних розчинів стосувалась очищення кисневмісних газів, де використовують поглинальний розчин, який містить невисокі концентрації інгредієнтів, кг/м^3 : натрію карбонат 10, хінгідрон 5 і натрію тіосульфат 180...200 [2]. Як було показано у розділі 1, для використання відпрацьованої частини поглинального розчину на одержання високовартісної полімерної сірки доцільно збільшувати концентрацію натрію тіосульфату до 350...400 кг/м^3 . Крім того, для підвищення поглинальної здатності хінгідронного розчину під час очищення газів з високою

концентрацією сірководню або газів під тиском у розчині варто збільшувати вміст натрію карбонату. Таке підвищення концентрацій інгредієнтів в поглинальному розчині може різко змінити його поглинальні й окисно-відновні властивості, що вплине на техніко-економічні показники хінгідронного методу очищення газів від сірководню.

Поглиналині розчини з концентраціями, кг/м³: натрію карбонату 40, хінгідрону (х/г) 5, натрію гідрокарбонату 10 і натрію тіосульфату 350 - готували, змінюючи послідовність добавляння інгредієнтів і період витримки-експозиції, під час якої відбувається олігомеризація хінгідрону [225]. Так, для приготування розчину №1 спочатку розчиняли у дистильованій воді Na₂CO₃ і хінгідрон, витримували його 5 діб відкритим для доступу повітря (експозиція), а потім добавляли NaHCO₃ і Na₂S₂O₃. Послідовність (методику) приготування інших розчинів показано в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Послідовність приготування ХПР

| № р-ну | Стадії приготування розчину | | | | | Колір розчину |
|-----------|---|-----|---|---|---|-------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| 1 | Na ₂ CO ₃ | х/г | Витримка | NaHCO ₃ | Na ₂ S ₂ O ₃ | Темно-коричневий |
| 2 | Na ₂ CO ₃ | х/г | NaHCO ₃ | Витримка | Na ₂ S ₂ O ₃ | Темно-коричневий |
| 3 | Na ₂ CO ₃ | х/г | Na ₂ S ₂ O ₃ | Витримка | NaHCO ₃ | *Темно-коричневий |
| 4 | Na ₂ CO ₃ | х/г | NaHCO ₃ | Na ₂ S ₂ O ₃ | витримка | *Темно-коричневий |
| 5 | NaHCO ₃ | х/г | Витримка | Na ₂ CO ₃ | Na ₂ S ₂ O ₃ | Темно-коричневий |
| 6 | NaHCO ₃ | х/г | Na ₂ S ₂ O ₃ | Витримка | Na ₂ CO ₃ | *Темно-коричневий |
| 7 | Na ₂ S ₂ O ₃ | х/г | Витримка | NaHCO ₃ | Na ₂ CO ₃ | *Темно-коричневий |

Примітка. * - брудно-сірий відтінок розчинів

Одержані за різними методиками розчини досліджували на густина, в'язкість та значення рН і ОВП. Як показали спостереження, усі одержані розчини мали темно-коричневий колір. Такий колір характерний для семіхінонного радикала, який одержується в результаті олігомеризації хінгідрону в лужному розчині [113,184]. Однак у розчинах №№ 3, 4, 6, 7 спостерігався брудно-сірий відтінок. Як видно з табл. 4.3, такий відтінок мали розчини, в яких натрію тіосульфат добавляли в процес вистоювання (олігомеризації) хінгідрону. Цей відтінок створювала чорна муть, яка з часом осідала на дно колб. Цей осад був розчинний у воді, але ідентифікувати його

склад не змогли через мізерну його кількість.

Результати досліджень показали, що методика приготування поглинального розчину практично не впливає на густину та кінематичну в'язкість розчинів. Так, значення густини всіх розчинів знаходиться в межах $1,285...1,288 \text{ кг/дм}^3$, а в'язкості - $(2,81...2,88) \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Однак значення ОВП (рис. 2.11) і рН (рис. 2.12) приготовлених розчинів змінюються значно. Так, значення рН для розчинів №1 і №2 є практично однаковим 8,94 і 8,96, а для решти - 9,11...9,20. Нижче значення рН поглинального розчину сприяє збільшенню виходу сірки під час окиснення сірководню [112].

Окисно-відновний потенціал органічних каталізаторів є одним із головних критеріїв оцінки їхньої активності щодо окиснення сірководню. Потенціал хінонного окисника залежить від його природи, рН та співвідношення концентрацій окисної (хінонної) і відновної (гідрохінонної) форм. Із збільшенням рН розчину потенціал падає [2].

Як показали дослідження (рис. 4.5 і 4.6), відбувається практично дзеркальна зміна ОВП і рН для кожного з досліджених розчинів, тобто чим більше значення рН, тим менший ОВП.

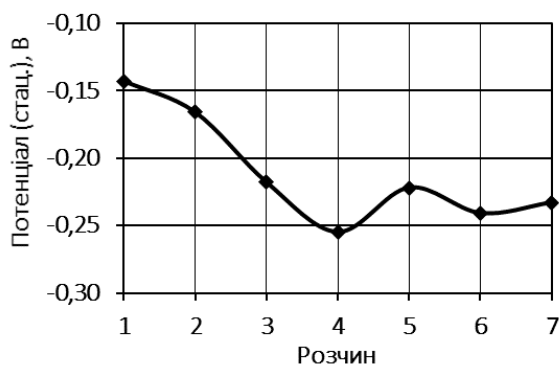


Рисунок 4.5 - Залежність стаціонарного потенціалу від послідовності приготування ХПР

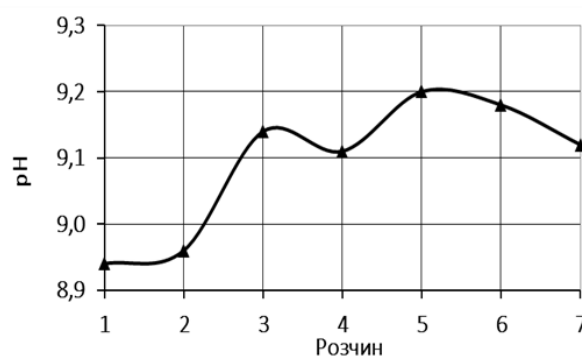


Рисунок 4.6 - Залежність рН від послідовності приготування поглинального розчину

Розчини, в яких натрію тіосульфат був присутнім під час полімеризації, характеризуються нижчим значенням ОВП і вищим рН. Так, для розчину №4 окисно-відновний потенціал рівний $-0,254 \text{ В}$, а для розчину №1 - $-0,141 \text{ В}$. Одержані дані вказують на те, що, очевидно, утворення сульфозаміщених сполук

хінгідрону не відбувається, бо потенціал таких розчинів мав би бути більшим [113]. Зниження потенціалу розчинів, в яких натрію тіосульфат брав участь у вистоюванні, може вказувати на утворення гідроксидних форм окисника.

Зміну окисно-відновних властивостей поглинального розчину, залежно від послідовності його приготування, добре ілюструють криві ЦВА (рис. 4.7). Як відомо, процес віддачі електрона на ЦВА фіксується піком певної висоти, який під час зміни заряду електрода на протилежний дає симетричний пік, направлений в область від'ємних потенціалів.

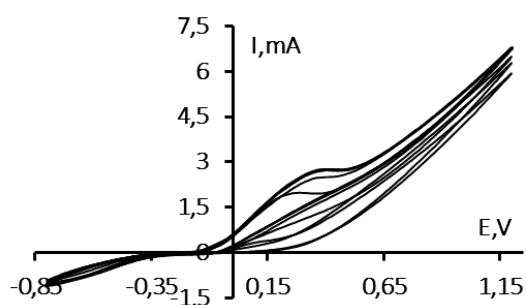


Рисунок 4.7 - ЦВА розчинів
№1...№7

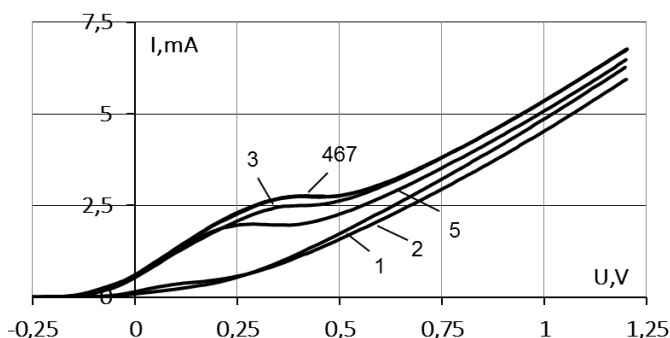


Рисунок 4.8 - Анодні вітки кривих
ЦВА

Утвореним відновним формам хінгідронного окисника відповідають піки на анодних ділянках кривих ЦВА. Для зручності фрагменти анодних віток кривих ЦВА із позначеннями № розчинів винесено на рис. 4.8.

Для розчинів №№ 3, 4, 6, 7, у яких натрію тіосульфат брав участь в олігомеризації, на відміну від розчинів № 1 і 2, спостерігається практично однаковий пік за потенціалу 0,35...0,38 В. Накладання кривих ЦВА для розчинів №№ 4, 6, 7 і, частково, 3, в яких натрію тіосульфат брав участь в олігомеризації хінгідрону, вказує на участь натрію тіосульфату в утворенні хінгідронного окисника під час олігомеризації. Пік на кривій для розчину №5, в якому хінгідрон витримували в розчині натрію гідрокарбонату, можна пояснити неповною його олігомеризацією.

Відсутність піку на анодній кривій для розчину № 1 і незначний пік для розчину №2, очевидно, можна пояснити попередньою олігомеризацією хінгідрону, що зменшує його активність щодо взаємодії з натрію тіосульфатом.

Отже, спосіб приготування хінгідронного поглинального розчину впливає на його окисно-відновні й фізико-хімічні властивості. Окисні форми хінгідрону приймають участь у взаємодії з натрію тіосульфатом на стадії витримки – олігомеризації. Як і у випадку з неконцентрованими розчинами, попередня олігомеризація хінгідрону дає змогу зменшити його участь у цих реакціях.

4.4 Дослідження впливу часу експозиції й концентрацій інгредієнтів на окисно-відновні властивості поглинального розчину

4.4.1 Вплив часу експозиції на зміну окисно-відновних властивостей карбонатного розчину хінгідрону

Час вистоювання (експозиції) хінгідронно-карбонатного розчину є одним з найважливіших чинників під час олігомеризації хінгідрону. Як показали дослідження [113], нестабільні семіхінони, що утворюються в початковий момент олігомеризації хінгідрону, можуть взаємодіяти з натрію сульфідом чи тіосульфатом, які присутні в поглинальному розчині, з утворенням сульфозаміщених хінонних сполук. Ці сполуки, порівняно з незаміщеними, мають вищий окисно-відновний потенціал (ОВП), що зумовлює зниження селективності їхньої дії як окисників хемосорбованого H_2S до сірки.

Визначення напрямку розгортки потенціалу

На кривій ЦВА з напрямом розгортки від встановленого потенціалу в катодний бік піки струмів окиснення присутні у 1 та 2 циклах і практично співпадають (рис. 4.9). Катодний пік є незначним для кривої 1 циклу, але спостерігається у 2 циклі після анодного окиснення [226].

Тобто відбувається електрохімічна активація «окисної форми» хінгідронного окисника. Велика різниця між потенціалами піків анодного і, відповідного йому, катодного струму, як відомо, вказує на високу активність (нестабільність) сполуки, утвореної при окисненні. Цими сполуками, очевидно, є семіхінонні аніон-радикали. Для врахування катодного піку всі наступні дослідження ЦВА здійснювали з напрямом розгортки потенціалу в анодний бік.

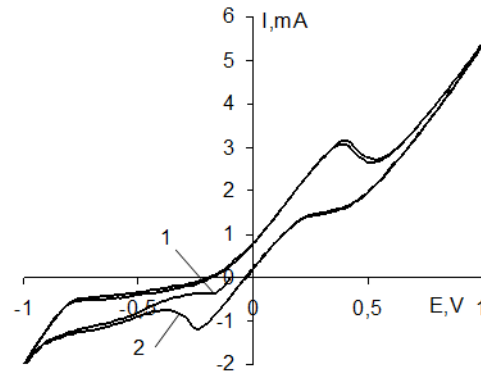


Рисунок 4.9 - Криві ЦВА свіжоприготовленого розчину хінгідронного окисника: 1 - з напрямом розгортки потенціалу в анодний бік; 2 - з напрямом розгортки в катодний бік (2 цикли).

Вплив часу експозиції розчину

Характерні криві ЦВА розчинів у часі їх експозиції представлені на рис. 4.10 [227]. Результати досліджень та обробки кривих ЦВА зведені в табл. 4.2. Як показали результати досліджень, із збільшенням часу вистоявання хінгідронного розчину зменшується його рН від 10,3 до 9,4 і зростає ОВП від -200 до -150 мВ. Не дуже низький ОВП розчину окисника за невисокого рН сприятиме селективному окисненню сірководню до сірки.

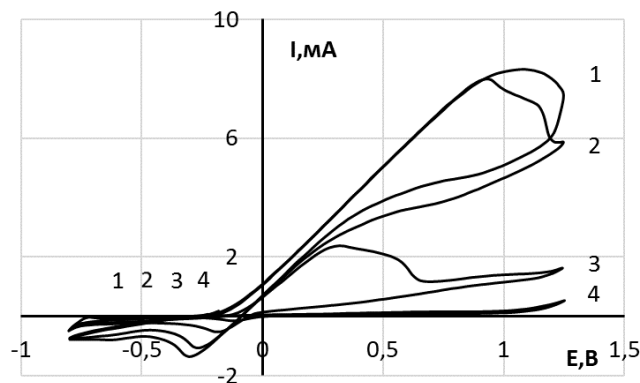


Рисунок 4.10 - Криві ЦВА карбонатного розчину хінгідрону в часі експозиції, доби: 1 – 0 (1 год.); 2 – 1; 3 – 5; 4 – 30; 5 – ~3000

На кривих ЦВА спостерігаються піки анодного окиснення ($I_{па}$) і відповідні їм піки катодного відновлення ($I_{пк}$). Із збільшенням часу експозиції потенціали піків окиснення ($E_{па}$) зміщуються ліворуч, струми піків окиснення зменшуються і затухають. При тому потенціали піків відновлення ($E_{пк}$) зсуваються праворуч, а струми піків відновлення зменшуються, однак через 30 діб і аж до ~ 8 років

залишаються на рівні 0,2...0,15 мА, що відповідає густині струму 0,024...0,018 А/дм². Тобто окисні властивості хінгідронного розчину, незважаючи на час вистоювання, залишаються.

Таблиця 4.4 - Вплив часу вистоювання на властивості розчинів хінгідронного окисника

| № | Час, доби | pH | ОВП, В | Е _{ПК} , В | І _{ПК} , мА | Е _{па} , В | І _{па} , мА |
|---|------------|-------|--------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 1 | 0 (1 год.) | 10,30 | -0,202 | -0,305 | 4,46 | 1,088 | 8,32 |
| 2 | 1 | 10,10 | -0,195 | -0,264 | 3,11 | 0,929 | 7,98 |
| 3 | 5 | 9,45 | -0,155 | -0,185 | 0,54 | 0,320 | 2,39 |
| 4 | 30 | 9,41 | -0,153 | -0,120 | 0,18 | - | - |
| 5 | ~3000 | 9,40 | -0,152 | -0,116 | 0,16 | - | - |

У розчині одержаного окисника на 30 і більше добу зникають піки окиснення у межах потенціалів 0,3...0,6 В, характерні для розчину на 5 добу вистоювання. Тобто такий розчин не буде проявляти відновні властивості до потенціалів ~1В. Піки струмів на кривих ЦВА за потенціалів ~1 В і більше, очевидно, можна пов'язати з виділенням кисню в лужному розчині.

У процесі вистоювання розчину, очевидно, відбувається окиснення відновних форм олігомерів. Однак на 5 добу вистоювання у розчині з концентрацією хінгідрону 25 г/дм³, порівняно з розчином 5 г/дм³ [113], відновні форми окисника все ще наявні. А як уже вказувалось, це може призвести до утворення сульфозаміщених хінонних сполук. Так як інтенсифікація процесу олігомеризації через примусове барботування повітря через розчин повністю не замінює необхідності забезпечення необхідного часу вистоювання [116], то із збільшенням концентрації хінгідрону в розчині потрібно вистоювати цей розчин 5...10 діб для повного зникнення відновних форм окисника.

Важливим результатом досліджень також є те, що за 8 років карбонатний розчин хінгідрону не втратив своїх окисних властивостей та не відбулось його біологічного забруднення [227,228].

Для пояснення закономірностей олігомеризації хінгідрону у карбонатних розчинах та можливої будови олігомера було здійснено спектрофотометричні дослідження [229].

Дослідження спектрів хінгідронних розчинів в УФ і видимій області

Розчинення хінгідрону у водних карбонатних розчинах супроводжується зміною забарвлення. Спочатку карбонатний розчин хінгідрону має коричневе забарвлення з сіро-зеленим відтінком, а потім стає яскраво-коричневим. Так як у лужних розчинах хінгідрон піддається олігомеризації, то здійснювали порівняння спектрів хінгідрону у водних і карбонатних розчинах. Порівняння спектрів водних розчинів хінгідрону (свіжоприготовленого і через 3 дні від початку розчинення) в ультрафіолетовій та видимій областях показали, що ці розчини характеризуються в УФ області смугою поглинання з двома максимумами: $\pi \rightarrow \pi^*$ електронні переходи за 246 і 288 нм (співвідношення інтенсивностей 6:1). Ці максимуми відповідають електронним переходам у гідрохіноному та хінонному фрагментах продукту. Далі у видимій області спектру проявляється лише полого смуга спадання до 600 нм включно без чітко вираженого максимуму.

В УФ спектрі свіжоприготовленого карбонатного розчину хінгідрону також проявляються два максимуми, причому другий максимум характеризується збільшенням інтенсивності (гіперрефект, співвідношення інтенсивностей 2:1) та деяким гіпсохромним зсувом на 4 нм. Це вказує на збільшення частки хінонних фрагментів в олігомері. Крім того, у видимій області спектру на цій пологій смузі спадання з'являється невелике плече в межах 520-580 нм, яке, очевидно, обумовлює зелено-сірий відтінок забарвлення розчину. Це поглинання може відноситись до $n \rightarrow \pi^*$ переходів в моноаніон-радикалах хінгідрону – «зачинателів» ланцюга полімеризації. Дослідження цього розчину через 1 добу його вистоювання за вільного доступу кисню повітря показали, що плече на смузі спадання в межах 520-580 нм зникає, але смуга поглинання стає інтенсивнішою (гіперрефект) за рахунок збільшення довжини ланцюга. В УФ ділянці залишається один широкий максимум поглинання в межах 250-290 нм, що відповідає поглинанню полісеміхінонів.

Дослідження ІЧ спектрів

Дослідження ІЧ спектрів хінгідрону та його карбонатних розчинів під час

експозиції змогу слідкувати за процесом утворення окисника. Зміну співвідношення хінонних і гідрохінонних компонентів у реакційній системі визначали за відповідними сигналами карбонільних і гідроксильних груп у реакційній системі. Порівняння ІЧ спектрів олігомерних продуктів, одержаних під час досліджень, і вихідного хінгідрону свідчать про їх відмінність та, водночас, близький хімічний склад олігомерних продуктів.

В ІЧ спектрі вихідного хінгідрону присутня високоінтенсивна вузька смуга поглинання з максимумом в 3248 см^{-1} , що відповідає коливанням гідроксильної групи. Такий вигляд смуги означає, що в кристалах хінгідрону відсутні міжмолекулярні водневі зв'язки. Також наявні поглинання при 1632 см^{-1} (зв'язок $\text{C}=\text{O}$), 1468 см^{-1} ($\text{C}-\text{C}$), 1256 та 1216 см^{-1} ($\text{C}-\text{O}$).

ІЧ спектри досліджуваних розчинів олігомерних продуктів хінгідрону також характеризуються смугами поглинання гідроксильних груп і ароматичних ядер. Однак вони проявляються у вигляді ширших сигналів, що можна пояснити утворенням поліконденсованих систем. В області довжин хвиль $3600\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ (максимум при $3440\text{-}3300\text{ см}^{-1}$) присутня інтенсивна смуга поглинання валентних коливань асоційованих гідроксильних груп, що свідчить про наявність в олігомерному продукті міцних між- і внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Смугу поглинання з максимумом при $1705\text{-}1710\text{ см}^{-1}$, можна віднести до валентних коливань карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}$), що утворилися в результаті протікання полімеризаційних і окисних процесів. Збільшилася інтенсивність смуги поглинання при 1472 см^{-1} , що відповідає коливанням $\text{C}-\text{C}$ зв'язку.

З'єднання хінонних і гідрохінонних фрагментів в олігомеризованому продукті відбувається за допомогою $\text{C}-\text{C}$ зв'язку, а не за рахунок утворення феніленоксидних ($\text{C}-\text{O}$) угруповань, так як смуга поглинання останніх в області $1210\text{-}1260\text{ см}^{-1}$ відсутня. Наявність в макромолекулі конденсованих ароматичних фрагментів, безпосередньо пов'язаних $\text{C}-\text{C}$ зв'язком з хіноїдними, зумовлює високий ступінь компланарності макромолекул та забезпечує можливість делокалізації електронів по ланцюгу поліспряження, що забезпечує «м'якість» окисних властивостей.

Ці та попередні дослідження [113,116] дають підстави запропонувати орієнтовну структуру хінгідронної окисної системи ХОС (де $n = 1 \dots 4$) (рис. 4.11).

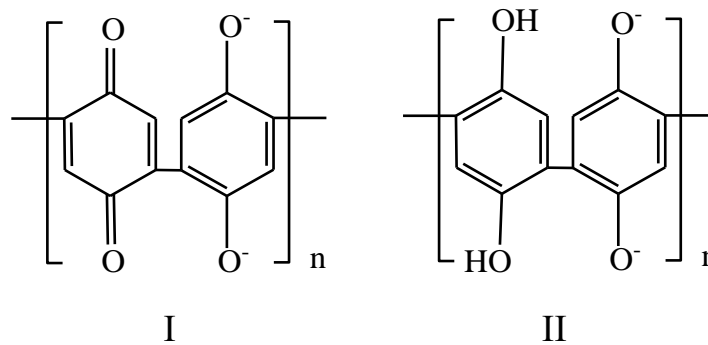


Рисунок 4.11 - Схематична структура ХОС в окисній (I) і відновній (II) формах.

Отже, утворення ХОС відбувається через стадію одержання семіхінонних радикалів, поступової їх полімеризації з утворенням полісеміхінонів і зростанням полімерного ланцюга, що підтверджено спектрофотометричними методами аналізу. Під час вистоювання карбонатного розчину хінгідрону (концентрації хінгідрону 25 г/дм^3 і натрію карбонату 50 г/дм^3) спостерігається підвищення ОВП від -200 до -150 мВ і зниження рН від $10,3$ до $9,4$. В атмосфері повітря з часом відбувається поступове окиснення відновних форм ХОС, однак цей процес за 5 діб вистоювання повністю не завершується. Із збільшенням концентрації хінгідрону в розчині (в межах $5 \dots 25 \text{ г/дм}^3$) потрібно забезпечувати час вистоювання $5 \dots 10$ діб для повного зникнення відновних форм окисника. Окисні властивості окисника під час вистоювання також зменшуються. Однак і за 8 років вистоювання ХОС не втрачає своїх окисних властивостей.

4.4.2 Вплив складу розчинів на зміну окисно-відновних властивостей ХОС

Властивості поглинального розчину будуть залежати також і від концентрацій та співвідношення його основних компонентів. А залежно від типу газу, який подають на очищення (природний, коксовий, піролізний тощо), типу регенерації розчину (хімічна, електрохімічна), технологічних умов процесу чи основного продукту очищення (сірка, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ тощо) концентрації компонентів поглинального розчину можуть змінюватись. Тому накопичення систематичних

даних про властивості хінгідронного окисника під час його одержання та експлуатації є важливим і актуальним завданням для вдосконалення та промислового застосування хінгідронного методу очищення газів від H_2S .

Для досліджень [230-232] використовували карбонатні та карбонатно-тіосульфатні розчини хінгідрону, які одержували розчиненням розрахованих кількостей хінгідрону (х/г), Na_2SO_3 й $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в дистильованій воді.

Дослідження окисно-відновних властивостей хінгідронних розчинів здійснювали також методом ЦВА. Дослідження впливу натрію карбонату на криві ЦВА хінгідронних розчинів здійснювали в межах потенціалів $-0,8 \dots +0,7\text{В}$ для обмежування впливу водню й кисню, що можуть виділятися на електродах у водному лужному розчині, а натрію тіосульфату – в межах потенціалів $-1,5 \dots +1,5\text{В}$, яка враховує і його окисно-відновну взаємодію [159].

Вольтамперні дослідження розчинів, а також вимірювання рН розчинів та ОВП платини у розчинах здійснювали у певному часі його експозиції ($0 \dots 15$ діб) за вільного доступу кисню повітря. Лужність розчинів вимірювали рН-метром рН-373М. У карбонатних розчинах хінгідрону вивчали вплив натрію карбонату, змінюючи мольне відношення натрію карбонату до хінгідрону від 0,25:1 до 5:1 за сталої концентрації хінгідрону $0,023$ моль/дм³ (5 г/дм³). Залишаючи мольне співвідношення компонентів у карбонатних розчинах незмінним (1:1 і 1:2), вивчали вплив концентрації хінгідрону, змінюючи її в межах від $0,005$ до $0,138$ моль/дм³. У карбонатно-тіосульфатних розчинах за мольного відношення натрію карбонату до хінгідрону 1:1 (концентрація хінгідрону $0,023$ моль/дм³) вивчали вплив $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, змінюючи його мольне відношення до хінгідрону в межах від 0,4:1 до 40:1. Для встановлення кінетичних характеристик процесів вивчали вплив на них швидкості розгортки потенціалу ($50, 20, 10$ і 2 мВ/с).

Вплив концентрації натрію карбонату

Дослідження впливу концентрації натрію карбонату на окисно-відновні властивості карбонатних розчинів хінгідрону показали, що вони змінюються як із збільшенням мольного відношення натрію карбонату до хінгідрону (далі - співвідношення компонентів), так і часу вистоювання (табл. 4.5).

Як показали попередні наші дослідження (розділ 3), лужність карбонатних розчинів з підвищенням концентрації натрію карбонату зростає, а під час вистоювання - зменшується. Аналіз за рівнянням Нернста показує, що із збільшенням рН значення ОВП повинно зменшуватись, а із збільшенням відношення концентрацій окисної та відновної форм хінгідронного окисника C_{ox}/C_{red} - зростати. Як показують результати досліджень (табл. 4.5), із збільшенням співвідношення компонентів ОВП платини зменшується, а під час вистоювання - зростає, однак не для всіх розчинів однаково. Так, для свіжоприготовлених розчинів (0 доба) з співвідношеннями компонентів 1:1 і 5:1 ОВП рівний -0,141 і -0,262 В, а на 5 добу вистоювання – -0,014 і -0,073 В, відповідно. Для більших співвідношень компонентів зростання ОВП в часі вистоювання відбувається різкіше. Очевидно, що під час вистоювання основний вплив на ОВП відбувається за рахунок збільшення співвідношення C_{ox}/C_{red} , а не лужної компоненти розчинів.

Таблиця 4.5 - Вплив співвідношення компонентів карбонатного розчину хінгідрону на значення ОВП (В) за різного часу вистоювання

| № р- ну | Концент- рація Na ₂ CO ₃ , моль/дм ³ | Мольне відношення Na ₂ CO ₃ :х/г | Окисно-відновний потенціал, В | | | | |
|---------------|--|--|-------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| | | | Час вистоювання, доби | | | | |
| | | | 0 | 1 | 5 | 9 | 15 |
| 1. | 0,006 | 0,25:1 | 0,010 | 0,024 | 0,054 | 0,062 | 0,128 |
| 2. | 0,012 | 0,50:1 | -0,062 | -0,051 | 0,012 | 0,040 | 0,114 |
| 3. | 0,023 | 1:1 | -0,141 | -0,114 | -0,014 | 0,014 | 0,067 |
| 4. | 0,046 | 2:1 | -0,189 | -0,179 | -0,030 | -0,012 | 0,052 |
| 5. | 0,069 | 3:1 | -0,232 | -0,220 | -0,054 | 0,015 | 0,048 |
| 6. | 0,115 | 5:1 | -0,262 | -0,256 | -0,073 | 0,024 | 0,037 |

Характерні криві ЦВА для досліджуваних карбонатних розчинів хінгідрону залежно від часу вистоювання і мольного відношення Na₂CO₃ до хінгідрону представлені на рис. 4.12 і 4.13. Характеристики кривих ЦВА представлено в табл. 4.6.

На кривих ЦВА спостерігаються піки окиснення й відповідні їм піки відновлення хінгідрону та продуктів його олігомеризації. Потенціали піків окиснення для всіх розчинів №№ 1...6 (табл. 4.6) спостерігаються в межах від -

0,049 до 0,464 В, а відновлення – в межах від -0,05 до -0,371В.

Із збільшенням у розчині співвідношення компонентів потенціали піків окиснення й відновлення зсуваються в додатний бік. Катодні піки на всіх кривих ЦВА зміщені відносно анодних.

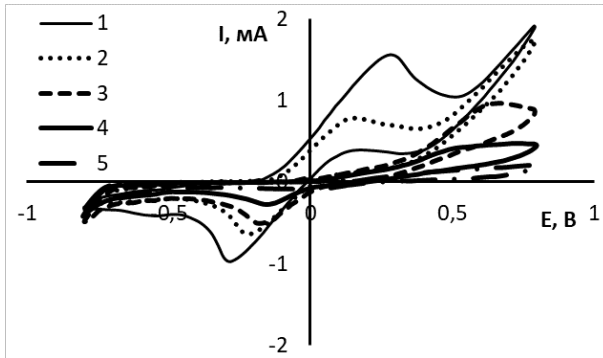


Рисунок 4.12 - Криві ЦВА розчину №4 (табл. 4.5) за різного часу вистоювання, доби: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 9, 5 – 15

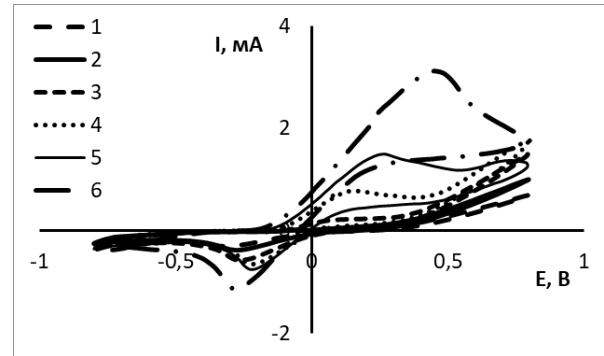


Рисунок 4.13 - Криві ЦВА розчинів №1-6 (табл. 4.5) на 1 добу вистоювання

Із збільшенням часу вистоювання розчинів всіх співвідношень компонентів струми піків окиснення та відновлення зменшуються (табл. 4.6). Для всіх досліджуваних розчинів на 0 і 1 добу вистоювання із збільшенням співвідношення компонентів струми піків окиснення й відновлення тільки зростають. Для розчинів на 5 і більше добу вистоювання струми піків відновлення із збільшенням співвідношення компонентів спочатку зростають, досягаючи максимуму для співвідношення 1:1, а за вищих співвідношень - зменшуються. Для розчину з співвідношенням 1:1 на 5 добу також спостерігається максимальне значення струму піку окиснення. За вищих співвідношень компонентів (3:1 і 5:1) струми піків окиснення на 5 і більше добу вистоювання зменшуються й затухають.

Потрібно відзначити, що для розчинів з співвідношеннями 1:1 і 2:1 на 0 і 1 добу вистоювання, відповідно, спостерігаються практично однакові струми піків окиснення (анодних) і відновлення (катодних) $I_{па}/I_{пк} = 1$. При чому за низьких співвідношень компонентів 0,25...0,5:1 відношення піків $I_{па}/I_{пк} < 1$, а за вищих 3...5:1 – $I_{па}/I_{пк} > 1$. Для розчинів на 5 і більше добу вистоювання для всіх співвідношень компонентів спостерігається відношення піків $I_{па}/I_{пк} < 1$.

Зникнення (затухання) піків струмів окиснення на кривих ЦВА в розчинах з мольним співвідношенням компонентів 3...5:1 на 5 і більше добу вистоювання, очевидно, можна пояснити закінченням процесів окиснення відновних форм хінгідронного окисника киснем повітря.

Таблиця 4.6 - Характеристика піків окиснення й відновлення на кривих ЦВА залежно від відношення натрію карбонату до хінгідрону та часу вистоювання розчинів

| № р-ну | Час, доби | Мольне відношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{X}/\Gamma$ | Потенціал піку E, В | | Струм піку I, мА | |
|--------|-----------|--|---------------------|-------------|------------------|-------------|
| | | | Окиснення | Відновлення | Окиснення | Відновлення |
| 1 | 0 | 0,25:1 | 0,074 | -0,371 | 0,205 | 0,561 |
| 2 | | 0,50:1 | 0,089 | -0,288 | 0,191 | 0,446 |
| 3 | | 1:1 | 0,159 | -0,278 | 0,624 | 0,683 |
| 4 | | 2:1 | 0,290 | -0,287 | 1,560 | 1,370 |
| 5 | | 3:1 | 0,417 | -0,291 | 2,688 | 2,390 |
| 6 | | 5:1 | 0,391 | -0,285 | 2,927 | 2,511 |
| 1 | 1 | 0,25:1 | 0,045 | -0,301 | 0,068 | 0,294 |
| 2 | | 0,50:1 | 0,049 | -0,283 | 0,086 | 0,371 |
| 3 | | 1:1 | 0,118 | -0,271 | 0,216 | 0,560 |
| 4 | | 2:1 | 0,150 | -0,209 | 0,783 | 0,742 |
| 5 | | 3:1 | 0,272 | -0,208 | 1,505 | 1,203 |
| 6 | | 5:1 | 0,464 | -0,279 | 3,112 | 2,454 |
| 1 | 5 | 0,25:1 | 0,081 | -0,328 | 0,089 | 0,215 |
| 2 | | 0,50:1 | 0,018 | -0,304 | 0,114 | 0,407 |
| 3 | | 1:1 | 0,050 | -0,267 | 0,130 | 0,623 |
| 4 | | 2:1 | 0,011 | -0,189 | 0,036 | 0,500 |
| 5 | | 3:1 | - | -0,116 | - | 0,213 |
| 6 | | 5:1 | - | -0,087 | - | 0,010 |
| 1 | 9 | 0,25:1 | 0,065 | -0,352 | 0,141 | 0,180 |
| 2 | | 0,50:1 | 0,057 | -0,305 | 0,160 | 0,330 |
| 3 | | 1:1 | 0,033 | -0,281 | 0,153 | 0,535 |
| 4 | | 2:1 | 0,008 | -0,164 | 0,015 | 0,230 |
| 5 | | 3:1 | - | -0,120 | - | 0,073 |
| 6 | | 5:1 | - | -0,050 | - | 0,072 |
| 1 | 15 | 0,25:1 | 0,097 | -0,363 | 0,202 | 0,133 |
| 2 | | 0,50:1 | 0,083 | -0,289 | 0,185 | 0,150 |
| 3 | | 1:1 | 0,077 | -0,185 | 0,120 | 0,270 |
| 4 | | 2:1 | - | -0,109 | - | 0,090 |
| 5 | | 3:1 | - | -0,027 | - | 0,111 |
| 6 | | 5:1 | - | -0,044 | - | 0,128 |

Отримані дані практично підтверджують попередні рекомендації [210] щодо часу вистоювання (не менше 5 діб) і співвідношення компонентів (1:1) для приготування розчину хінгідронного окисника з максимальною активністю щодо хемосорбованого H_2S .

Вплив концентрації хінгідрону

Із зменшенням і збільшенням концентрації хінгідрону, порівняно з концентрацією $0,023$ моль/дм³, у свіжоприготовлених розчинах з співвідношенням натрію карбонату до хінгідрону 1:1 і 2:1 ОВП платини, практично не змінюється. Це вказує на те, що за одного і того ж відношення натрію карбонату до хінгідрону, зміна концентрації хінгідрону не змінює відношення концентрацій C_{ox}/C_{red} .

На 9 добу вистоювання ОВП для всіх розчинів зростає, але не однаково для різних концентрацій хінгідрону. Так, для розчину з співвідношенням компонентів 1:1 і концентрацією хінгідрону $0,0046$ моль/дм³ ОВП зростає від $-0,140$ до $0,102$ В, а для $0,138$ моль/дм³ – лише до $-0,066$ В. Отже, за високих концентрацій хінгідрону співвідношення C_{ox}/C_{red} із збільшенням часу вистоювання зростає не так швидко.

Характерні криві ЦВА для досліджуваних карбонатних розчинів хінгідрону залежно від концентрації останнього представлені на рис. 4.14. Характеристики кривих ЦВА для досліджуваних розчинів на 0 і 9 добу вистоювання зведено в табл. 4.7.

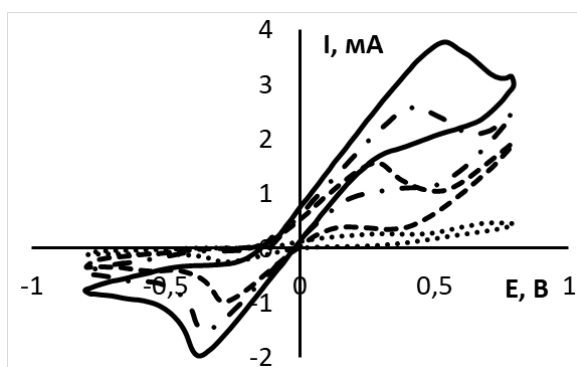


Рисунок 4.14 - Вплив концентрації хінгідрону (г/дм³) на ЦВА свіжоприготовлених розчинів №5...8 (табл. 4.7): 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 30

Як показують результати досліджень, із збільшенням концентрації

хінгідрону потенціали піків окиснення зсуваються в додатний, а відновлення - у від'ємний бік. Струми піків окиснення і відновлення із збільшенням концентрації хінгідрону для двох співвідношень компонентів (1:1 і 2:1) закономірно збільшуються.

Таблиця 4.7 - Характеристика піків на кривих ЦВА у розчинах з співвідношеннями компонентів 1:1 і 2:1 за різної концентрації хінгідрону та часу вистоювання

| № | Мольне відношення Na ₂ CO ₃ : х/Г | Концентрація х/Г, г/дм ³ | 0 доба вистоювання | | | | 9 доба вистоювання | | | |
|---|---|-------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| | | | E _{па} , В | E _{пк} , В | I _{па} , мА | I _{пк} , мА | E _{па} , В | E _{пк} , В | I _{па} , мА | I _{пк} , мА |
| 1 | 1:1 | 1 | 0,258 | -0,317 | 0,157 | 0,233 | 0,076 | -0,265 | 0,085 | 0,151 |
| 2 | | 5 | 0,159 | -0,278 | 0,624 | 0,683 | 0,033 | -0,281 | 0,153 | 0,535 |
| 3 | | 10 | 0,251 | -0,347 | 1,161 | 1,372 | 0,020 | -0,256 | 0,181 | 0,770 |
| 4 | | 30 | 0,562 | -0,396 | 4,042 | 3,742 | 0,215 | -0,261 | 0,700 | 1,197 |
| 5 | 2:1 | 1 | 0,297 | -0,273 | 0,261 | 0,277 | 0,161 | -0,154 | 0,072 | 0,081 |
| 6 | | 5 | 0,290 | -0,287 | 1,560 | 1,370 | 0,158 | -0,164 | 0,150 | 0,230 |
| 7 | | 10 | 0,430 | -0,354 | 2,583 | 2,604 | 0,212 | -0,200 | 0,356 | 0,801 |
| 8 | | 30 | 0,547 | -0,382 | 4,012 | 3,712 | 0,332 | -0,267 | 2,210 | 1,994 |

Як і в попередньому випадку, для свіжоприготовлених розчинів спостерігаються співмірні значення струмів піків окиснення й відновлення. Із збільшенням часу вистоювання розчинів струми піків окиснення і відновлення зменшуються. Однак на 9 добу вистоювання в розчинах з високою концентрацією хінгідрону (10 і 30 г/дм³) ще фіксуються значні струми окиснення. Тому час вистоювання карбонатних розчинів хінгідронного окисника, після якого його доцільно використовувати для приготування ХІР, потрібно збільшувати із зростанням концентрації хінгідрону.

Одержані результати впливу складу розчину на його окисно-відновні властивості було перевірено на нікелевому електроді [233,234]. Цей матеріал може знайти практичне використання як електрод для електрохімічної регенерації хінгідронного розчину. Порівняно з платиновим, він є значно дешевшим, однак, як показали дослідження, характеризується дещо нижчим ОВП = -0,16...-0,19 В, а отже, більшою перенапругою електрохімічних реакцій.

Так, окиснення відновної форми хінгідронного каталізатора відбувається для нікелевого електрода за потенціалів $E=+0,22...+0,84$ В, а для платини ці процеси відбуваються за нижчих меж потенціалів $E=-0,14...+0,45$ В.

Аналіз кінетичних закономірностей електродних процесів на платині, що відбуваються в карбонатних розчинах хінгідрону показав, що вони є необоротними й, очікувано, ускладнені наступною хімічною реакцією. Очевидно, що відбувається продовження процесів олігомеризації хінгідрону в лужному розчині в присутності кисню. Середнє значення критерію Семерано X_s як для анодного, так і катодного процесів дорівнює 0,5. Розрахунки концентраційного критерію для свіжоприготовленого розчину з співвідношенням 1:1 показали, що X_s дорівнює 0,88 (анодний) і 0,98 (катодний процес), а для розчину на 9 добу вистоювання зменшується - 0,61 і 0,58, відповідно. Останнє вказує на адсорбційні ускладнення електродного процесу. За низьких швидкостей розгортки до 20 мВ/с адсорбується деполяризатор, а за вищих – продукт реакції [195].

Вплив концентрації натрію тіосульфату

Дослідження впливу концентрації натрію тіосульфату на окисно-відновні властивості карбонатно-тіосульфатних розчинів хінгідрону показали, що ці розчини також відрізняються за рН і ОВП (табл. 4.8) [232,235].

Таблиця 4.8 – ОВП та рН карбонатно-тіосульфатних розчинів хінгідрону

| № р- ну | Відно- шення компо- нентів | Час вистоювання, доби | | | | | | | | | |
|---------------|-------------------------------------|-----------------------|------|----------|------|----------|------|----------|------|----------|------|
| | | 0 | | 1 | | 3 | | 7 | | 11 | |
| | | Е, мВ | рН | Е, мВ | рН | Е, мВ | рН | Е, мВ | рН | Е, мВ | рН |
| 1 | 1:1:0,4 | -144 | 9,42 | -195 | 9,34 | -186 | 9,25 | -164 | 9,15 | -148 | 9,06 |
| 2 | 1:1:0,8 | -194 | 9,56 | -216 | 9,49 | -208 | 9,46 | -187 | 9,34 | -165 | 9,28 |
| 3 | 1:1:1,6 | -210 | 9,52 | -242 | 9,40 | -226 | 9,38 | -198 | 9,38 | -172 | 9,18 |
| 4* | 1:1:3,9 | -221 | 9,44 | - | - | - | - | -230 | 9,20 | - | - |
| 5* | 1:1:11,7 | -246 | 9,35 | - | - | - | - | -250 | 9,10 | - | - |
| 6 | 1:1:39,2 | -266 | 9,26 | -311 | 9,17 | -298 | 9,11 | -266 | 9,04 | -234 | 8,90 |

Примітка. * - заміри рН і ОВП розчинів №№4 і 5 на 1,3 і 11 добу не здійснювали

Із збільшенням вмісту натрію тіосульфату у карбонатно-тіосульфатних розчинах хінгідрону, незалежно від часу їх вистоювання, значення ОВП платини зменшується. Так, на 7 добу вистоювання ОВП для розчину №1 дорівнює - 0,164 В, а для розчину №5 – -0,250 В. Із збільшенням часу вистоювання, для практично всіх розчинів, ОВП спочатку зменшується, а далі зростає. Порівняння ОВП розчинів з вмістом і без вмісту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ показує, що в останньому випадку (розчин №3, табл. 4.5) значення ОВП є більше.

Для всіх досліджуваних розчинів із збільшенням часу вистоювання значення рН зменшується. Так, для свіжоприготовленого розчину №1 рН = 9,42, а для розчину на 7 добу вистоювання - 9,15. Із збільшенням вмісту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ значення рН спочатку зростають до досягнення максимальних значень для розчинів №№ 2 і 3 для всіх днів вистоювання, а далі повільно падають, що може вказувати на певні зміни в системі за еквімолярного відношення компонентів.

Характерні криві ЦВА для карбонатно-тіосульфатних розчинів хінгідрону, залежно від мольного відношення натрію тіосульфату до хінгідрону та часу вистоювання, представлені на рис. 4.15 і 4.16. Характеристики кривих ЦВА представлено в табл. 4.7.

Вольтамперні дослідження показали, що електрохімічне окиснення хінгідрону чи продуктів його олігомеризації (рис. 4.15, піки I) у карбонатних та карбонатно-тіосульфатних розчинах відбувається за близьких потенціалів.

Згідно з [159], а також результатами наших попередніх досліджень, карбонатно-тіосульфатні розчини без хінгідрону анодно не активні до потенціалів $\sim 0,5$ В (Ag/AgCl), тому піки II за потенціалів 0,75 В і вище (рис. 4.17), очевидно, відповідають окисненню натрію тіосульфату. Відновлення хінгідрону чи продуктів його олігомеризації відбувається за потенціалів піків в межах -0,116...-0,272 В (піки IV). Однак піки I та відповідні їм піки IV спостерігаються тільки за низьких концентрацій натрію тіосульфату (співвідношення компонентів 1:1:0,4...1,6). Катодні піки зміщені відносно анодних, що вказує на утворення нестабільних радикалів.

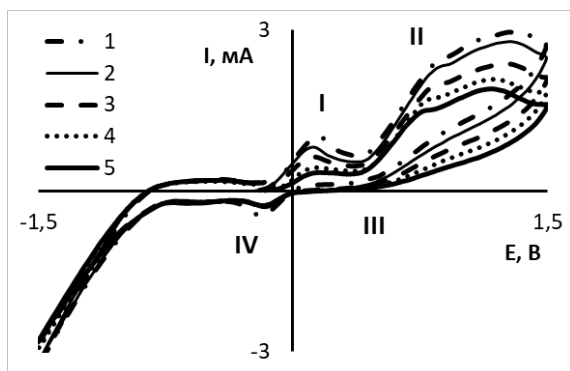


Рисунок 4.15 - ЦВА розчину №2 (табл. 4.8) за різного часу вистоювання, діб: 1 – 1 год; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 7; 5 – 11

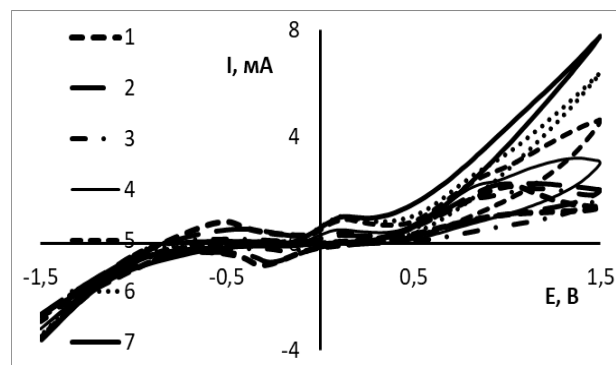


Рисунок 4.16 - ЦВА розчинів №1-6 (табл. 4.8) на 7 добу вистоювання

Для розчинів із вмістом $0,09 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і більше (розчини №№ 4...6, табл. 4.8) катодні піки зникають. Очевидно, що нестабільні моносеміхінони, які утворюються на початкових стадіях олігомеризації хінгідрону, взаємодіють з натрію тіосульфатом з утворенням сульфозаміщених хінонних сполук. Тому піки III (рис. 4.15) відповідають процесам відновлення цих сульфозаміщених хінонних сполук і продуктів окиснення натрію тіосульфату.

На залежності впливу концентрації натрію тіосульфату на піки (I) струмів окиснення свіжоприготовлених розчинів хінгідрону (рис. 4.17) спостерігаються дві ділянки. На першій ділянці за мольного відношення $x/g : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ як $1:0,4 \dots 3,9$ (концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,009 \dots 0,09 \text{ моль/дм}^3$) відбувається різке зростання анодного струму. А на другій, за співвідношення $1:3,9 \dots 39,2$, вплив концентрації натрію тіосульфату є вже незначним.

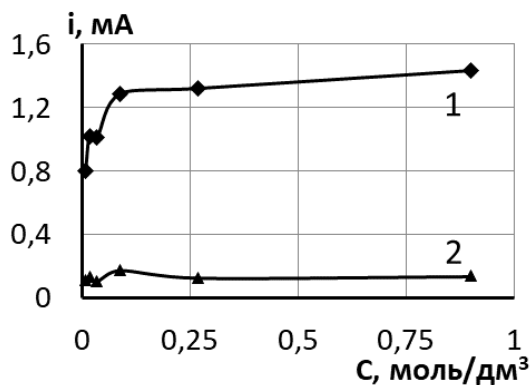


Рисунок 4.17 - Вплив концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на піки (I) струмів окиснення у карбонатно-тіосульфатних розчинах. Час вистоювання: 1 – 1 год, 2 – 7 діб

На 7 день вистоювання ця залежність має подібний характер, але без різкого зростання струму піків на 1-ій ділянці. Очевидно, що за таких співвідношень, у свіжоприготовлених розчинах за $pH \approx 9,5$ відбувається утворення дисульфозаміщених хінонних сполук [113,236].

Таблиця 4.9 - Характеристика піків струмів на кривих ЦВА розчинів залежно від відношення $Na_2S_2O_3$ до хінгідрону і часу вистоювання

| № р-ну | Відношення компонентів | Час, доби | Потенціали піків, В | | Струми піків, мА | |
|--------|------------------------|-----------|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | Окиснення (I) | Відновлення (IV) | Окиснення (I) | Відновлення (IV) |
| 1 | 1:1:0,4 | 0 | 0,140 | -0,272 | 0,802 | 0,866 |
| 2 | 1:1:0,8 | | 0,152 | -0,185 | 1,022 | 0,481 |
| 3 | 1:1:1,6 | | 0,139 | -0,116 | 1,016 | 0,151 |
| 4 | 1:1:3,9 | | 0,179 | - | 1,289 | - |
| 5 | 1:1:11,7 | | 0,150 | - | 1,321 | - |
| 6 | 1:1:39,2 | | 0,155 | - | 1,433 | - |
| 1 | 1:1:0,4 | 1* | 0,098 | -0,254 | 0,627 | 0,768 |
| 2 | 1:1:0,8 | | 0,126 | -0,160 | 0,821 | 0,309 |
| 3 | 1:1:1,6 | | 0,100 | -0,151 | 0,850 | 0,104 |
| 4 | 1:1:3,9 | | - | - | - | - |
| 5 | 1:1:11,7 | | - | - | - | - |
| 6 | 1:1:39,2 | | 0,144 | - | 1,265 | - |
| 1 | 1:1:0,4 | 3* | 0,106 | -0,259 | 0,467 | 0,714 |
| 2 | 1:1:0,8 | | 0,122 | -0,176 | 0,633 | 0,291 |
| 3 | 1:1:1,6 | | 0,116 | -0,191 | 0,686 | 0,108 |
| 4 | 1:1:3,9 | | - | - | - | - |
| 5 | 1:1:11,7 | | - | - | - | - |
| 6 | 1:1:39,2 | | 0,132 | - | 1,125 | - |
| 1 | 1:1:0,4 | 7 | 0,117 | -0,271 | 0,334 | 0,683 |
| 2 | 1:1:0,8 | | 0,136 | -0,172 | 0,434 | 0,277 |
| 3 | 1:1:1,6 | | 0,110 | -0,204 | 0,525 | 0,116 |
| 4 | 1:1:3,9 | | 0,179 | - | 1,289 | - |
| 5 | 1:1:11,7 | | 0,130 | - | 1,046 | - |
| 6 | 1:1:39,2 | | 0,140 | - | 1,031 | - |
| 1 | 1:1:0,4 | 11* | 0,100 | -0,254 | 0,249 | 0,724 |
| 2 | 1:1:0,8 | | 0,159 | -0,170 | 0,340 | 0,280 |
| 3 | 1:1:1,6 | | 0,158 | -0,210 | 0,361 | 0,133 |
| 4 | 1:1:3,9 | | - | - | - | - |
| 5 | 1:1:11,7 | | - | - | - | - |
| 6 | 1:1:39,2 | | 0,174 | - | 1,042 | - |

Примітка. * - криві ЦВА для розчинів №№4 і 5 на 1,3 і 11 добу не знімали.

Так як хімічні процеси олігомеризації хінгідрону під час вистоювання карбонатно-тіосульфатних розчинів продовжуються, то нами одержані очікувані кінетичні залежності. Розраховані діагностичні критерії $X_s=0,5$, $X_c = 0,88$ (анодний) і $X_c = 0,98$ (катодний процес) вказують на необоротність та адсорбційні ускладнення електродного процесу [195].

Результати досліджень використано для вибору оптимальних умов одержання ХОС і її експлуатації в складі хінгідронного поглинального розчину. Запропоновано змінити технологію приготування ХПР, а саме збільшити час попередньої експозиції розчинів до 5...10 діб залежно від концентрації хінгідрону за мольного співвідношення Na_2CO_3 :хінгідрон 2...1:1, доступу повітря та відсутності сполук сірки. Для контролю процесу одержання ХОС в часі доцільно використовувати метод ЦВА.

4.5 Висновки до розділу

1. За допомогою електрохімічних методів досліджень показано, що склад поглинального розчину впливає на зміну його окисно-відновних (електрохімічних) властивостей. Аналіз результатів досліджень вказує на можливість здійснення електрохімічної регенерації розчину.
2. Хінгідронні розчини однакового складу, але різного способу приготування, за різних концентрацій інгредієнтів відрізняються як фізико-хімічними, так і окисно-відновними властивостями. Методики приготування хінгідронного окисника і хінгідронного поглинального розчину мають важливе значення на їхні окисно-відновні властивості
3. Після 4...6 циклів роботи в циклах абсорбція сірководню–регенерація розчину хінгідронні поглинальні розчини з вмістом натрію тіосульфату стабілізують свої властивості. Під час того відбувається зменшення рН і ОВП розчинів.
4. Утворення хінгідронного окисника відбувається через стадію одержання семіхінонних радикалів, поступової їх олігомеризації з утворенням полісеміхінонів і зростанням полімерного ланцюга, що підтверджено

спектрофотометричними методами аналізу.

5. Під час вистоювання карбонатного розчину хінгідрону (концентрації хінгідрону 25 г/дм^3 і натрію карбонату 50 г/дм^3) спостерігається підвищення ОВП від -200 до -150 мВ і зниження рН від $10,3$ до $9,4$. В атмосфері повітря з часом відбувається поступове окиснення відновних форм хінгідронного окисника, однак цей процес за 5 діб вистоювання повністю не завершується.
6. Із збільшенням концентрації хінгідрону в розчині (в межах $5 \dots 25 \text{ г/дм}^3$) потрібно забезпечувати час вистоювання $5 \dots 10$ діб для повного зникнення відновних форм окисника. Окисні властивості окисника в часі вистоювання також зменшуються. За 8 років вистоювання хінгідронний окисник не втрачає своїх окисних властивостей.
7. Зміна концентрацій інгредієнтів ХІР впливає на окисно-відновні властивості розчинів хінгідронного окисника. Із зменшенням мольного відношення компонентів (натрію карбонату чи натрію тіосульфату) до хінгідрону та із збільшенням часу вистоювання ОВП в карбонатних і карбонатно-тіосульфатних розчинах хінгідрону збільшується.
8. Із збільшенням часу експозиції карбонатних розчинів хінгідрону (5 г/дм^3) зменшуються струми піків окиснення і відновлення. На 5 добу вистоювання в такому розчині затухають струми окиснення, що, очевидно, сприяє стабілізації хінгідронного окисника. Однак із збільшенням концентрації хінгідрону (від 5 до 30 г/дм^3) в розчинах струми піків окиснення і відновлення зростають. За 5 діб вистоювання таких розчинів струми окиснення не затухають.
9. Нікель, як електродний матеріал, проявляє подібні до платини властивості у карбонатних розчинах хінгідрону. Однак на ньому спостерігається нижче значення ОВП, що вказує на більшу перенапругу виділення продукту.
10. Збільшення концентрації натрію тіосульфату в карбонатно-тіосульфатних розчинах хінгідрону спричиняє різкому збільшенню струмів піків окиснення хінгідрону до досягнення мольного відношення концентрацій натрію тіосульфату до хінгідрону $\sim 4:1$. За цього ж співвідношення на кривих ЦВА зникають піки відновлення, що вказує на взаємодію хінгідронного окисника й

натрію тіосульфату з утворенням сульфозаміщених фрагментів олігомера.

11. Розрахунки кінетичних критеріїв показують, що електродні процеси на платині у карбонатних і карбонатно-тіосульфатних розчинах хінгідрону - необоротні, супроводжується адсорбційними ускладненнями електродного процесу та ускладнені наступною хімічною реакцією.
12. Запропоновано змінити технологію приготування ХПР, а саме збільшити час попередньої експозиції розчинів до 5...10 діб залежно від концентрації хінгідрону за мольного співвідношення Na_2CO_3 :хінгідрон 2...1:1, доступу повітря та відсутності сполук сірки

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях [3, 6, 11, 14, 21, 45, 47, 48, 50, 52, 57, 58, 60].

РОЗДІЛ 5

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ХЕМОСОРБЦІЇ СІРКОВОДНЮ З БЕЗКИСНЕВИХ ГАЗІВ ХІНГІДРОННИМ ПОГЛИНАЛЬНИМ РОЗЧИНОМ

У розділі 1 «Огляд джерел інформації» було показано, що для адаптації хінгідронного процесу для очищення безкисневих газів від сірководню потрібно вирішити питання, що пов'язані з хемосорбцією сірководню з промислових газів хінгідронним поглинальним розчином, у т.ч. під тиском, із використанням раціонального масообмінного обладнання для хемосорбції сірководню. Як було вказано в розділі 3, для хемосорбції сірководню з газів доцільно використовувати диспергуючі або барботажні абсорбери.

5.1 Методологія теоретичних досліджень процесів сорбції сірководню

Теорія хемосорбційних процесів добре висвітлена у базових монографіях [137-139,142]. Зазвичай у двофазних газорідних системах, до яких відноситься система сірководень безкисневого газу – ХПР, швидкість хемосорбції сірководню (W_{abs}) можна визначати за відомим рівнянням:

$$W_{abs} = K \cdot F \cdot \Delta P. \quad (5.1)$$

Як випливає з рівняння (5.1), для аналізу впливу параметрів на швидкість абсорбції необхідно розглядати їхній вплив на рушійну силу процесу ΔP , коефіцієнт масопередачі K і поверхню розділу фаз F .

5.1.1 Процес сорбції сірководню у горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами

Розрахунки коефіцієнтів масопередачі часто здійснюють через розрахунки коефіцієнтів масовіддачі [138]. Для абсорбера ГАКД критеріальних рівнянь для розрахунку коефіцієнтів масовіддачі газової і рідинної фаз немає. Однак для розрахунків вищевказаних коефіцієнтів через певні подібності можна

використовувати критеріальні рівняння, що застосовують для опису процесів диспергування рідини в порожнистих абсорберах. Серед них можна виділити рівняння Фреслінга (Froessling N) та Масюк В.А.[138]:

$$Sh_r = 2 + 0,552 Re_r^{0.5} \cdot Sc_r^{0.33}, \quad (5.2)$$

$$Sh_p = 0,65 Pe'_p \left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_r}\right)^{-0.5}, \quad (5.3)$$

де Re_G – критерій Рейнольдса, розрахований за діаметром краплі та відносною швидкістю її руху; Sc – критерій Шмідта, розрахований за діаметром краплі; Pe' – критерій Пекле, $Pe' = w \frac{d}{D}$, $Pe' = Re \times Sc$.

$$\text{Звідси } \beta_r = \frac{Sh_r \cdot D_r}{d_6}, \text{ а } \beta_p = \frac{Sh_p \cdot D_p}{d_6}.$$

Встановлення параметрів краплі та її руху внаслідок диспергування були проведені на стендовій установці, геометричні розміри якої повністю відтворювали елементи промислового ГАКД (діаметр абсорбера - 6 м, а діаметр ковшоподібного диспергатора - 1,2 м) [144]. Експерименти показали, що за середнього діаметра крапель $d = 0,002$ м та початкової швидкості $v_0 = 12$ м/с висота підняття крапель дорівнює $h_0 = 3,8$ м. При ударі об внутрішню поверхню корпусу абсорбера краплі розбиваються з утворенням нових – вторинних – крапель, які відбиваються під кутом, що практично дорівнює куту стикання первинних крапель з поверхнею. За допомогою цифрового відеоспостереження зафіксовано політ крапель, утворення вторинних крапель та напрям їх руху, густину крапельної «завіси» у поперечному січенні абсорбера. Однак чітко зафіксувати швидкість руху краплі під час польоту не вдалося. Створимо модель руху краплі і її розрахунок.

При вильоті краплі з диспергатора вона має кінетичну енергію $E_{кін}$. Під час підйому краплі на максимальну висоту кінетична енергія переходить у потенціальну $E_{пот}$.

$$E_{кін} = m \cdot \frac{v_0^2}{2}, \quad (5.4)$$

$$E_{пот} = m \cdot a \cdot h_0, \quad (5.5)$$

де m і a – маса, кг і прискорення рівносповільненого руху краплі, м/с².

$$\text{Тоді } m \cdot \frac{v^2}{2} = m \cdot a \cdot h_0, \quad (5.6)$$

$$a = \frac{v^2}{2 \cdot h_0}, \quad (5.7)$$

звідки
$$a = \frac{12^2}{2 \cdot 3,8} = 18,95 \text{ м/с}^2.$$

Відстань h (м), яку пролітає крапля в абсорбері (від твірної ковша диспергатора до стінки абсорбера) :

$$h = R_{abs} - R_{disp}, \quad (5.8)$$

$$h = 3 - 0,6 = 2,4 \text{ м.}$$

За рівносповільненого руху крапля знаходиться у польоті такий час τ (с):

$$\tau = \sqrt{\frac{2 \cdot h}{a}}, \quad (5.9)$$

$$\tau = \sqrt{\frac{2 \cdot 2,4}{18,95}} = 0,5 \text{ с.}$$

Приблизно такий самий час показала і відеофіксація польоту [144,155].

При ударі краплі в стінку абсорбера її швидкість v (м/с) :

$$v = v_0 - a \cdot \tau, \quad (5.10)$$

$$v = 12 - 18,95 \cdot 0,5 = 2,5 \text{ м/с.}$$

Середня швидкість руху крапель становить :

$$v_{\text{сеп}} = \frac{v + v_0}{2} = \frac{12 + 2,5}{2} = 7,25 \text{ м/с.}$$

Це значення використовували для розрахунків Re_r .

Результати розрахунків коефіцієнтів масовіддачі й масопередачі для хемосорбції H_2S поглинальним розчином наведено у табл. 5.1. Розрахунки здійснені за таких параметрів: температура – 20 °С; тиск – 0,1 МПа, склад розчину, кг/м³: натрію карбонат - 10, хінгідрон – 5, натрію тіосульфат – 250.

Виконані розрахунки за результатами досліджень у ГАКД показали:

1. Опір масовіддачі рідинної фази є більшим від опору газової фази під час абсорбції сірководню у $(0,9 \dots 1,5) \times 10^2$ рази.

2. Опір газової фази під час абсорбції кисню і сірководню практично не впливає на коефіцієнти масопередачі і ним можна нехтувати.

3. Зі зменшенням діаметра крапель від 0,003 до 0,0015 м коефіцієнти

масовіддачі газової фази зростають, однак коефіцієнти масопередачі практично не змінюються.

Таблиця 5.1 - Результати розрахунків за критеріальними рівняннями коефіцієнтів масовіддачі та масопередачі в апараті з ковшоподібними диспергаторами

| Діаметр крапель, $d_b \cdot 10^3$, м | Коефіцієнт масовіддачі фази | | Коефіцієнт фазового розподілу, m | Опір фази | | Відношення опорів $m_{pc}/\beta_L / 1/\beta_G$ | Коефіцієнт масопередачі, K , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$ |
|---------------------------------------|--|---|----------------------------------|---|---|--|--|
| | газової $\beta_G \cdot 10^5$, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$ | рідинної $\beta_P \cdot 10^4$, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$ | | газової $(1/\beta_G)$, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$ | рідинної m_{pc}/β_P , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$ | | |
| 1,5 | 6,735 | 2,16 | 483,7 | 14850 | $2,23 \cdot 10^6$ | $1,51 \cdot 10^2$ | $4,44 \cdot 10^{-7}$ |
| 2,0 | 5,740 | | | 17420 | | $1,28 \cdot 10^2$ | $4,44 \cdot 10^{-7}$ |
| 3,0 | 4,210 | | | 23750 | | $0,94 \cdot 10^2$ | $4,43 \cdot 10^{-7}$ |

5.1.2 Теоретичні дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгидронним поглинальним розчином у барботажному режимі

Вихідним даними для розрахунків були :

1. Поглинальний розчин складу ($\text{кг}/\text{м}^3$): натрію карбонат - 10, хінгидрон – 5, натрію тіосульфат – 250. Середню мольну масу такого поглинального розчину розраховували за формулою [237]:

$$M_L = \frac{\rho_L \cdot M_w}{\rho_L + (M_w - M_c) \cdot C}, \quad (5.11)$$

де M_w і M_c – молярні маси води і розчиненого компонента, г/моль; C – концентрація розчину, кмоль/м³. Концентрацію розчину розраховували за компонентом, якого найбільше - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$$C = \frac{G_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{250}{158} = 1,582 \text{ кмоль}/\text{м}^3.$$

$$M_L = \frac{1140 \cdot 18}{1140 + (18 - 158) \cdot 1,582} = 22,34 \text{ г}/\text{моль}.$$

2. Азото-сірководнева суміш. Для розрахунків приймали такий склад газу, % об.: азот – 99,69, сірководень – 0,31. За сірководнем цей склад газу відповідає паливному газу ПАТ “Нафтохімік Прикарпаття” (м. Надвірна Івано-Франківської обл.).

Зважаючи на низьку концентрацію сірководню в газовій суміші, приймали густину суміші за азотом :

$$\rho_G = \frac{M_G}{V_M}, \quad (5.12)$$

де M_G і V_M – молярна маса, кг/кмоль і молярний об'єм, м³/кмоль азоту, відповідно.

$$\rho_G = \frac{28}{22.4} = 1.25 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

3. Параметри процесу: температура - 20 °С; об'єму розчину в абсорбері – 2,4 дм³; висота барботажу - 30 см, діаметр бульбашки - 2 мм і їх кількість – 5 шт.

Коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі

Для розрахунку коефіцієнта масовіддачі в газовій фазі (β_G , м/с) під час абсорбції із одиничної бульбашки в барботажних апаратах запропоноване рівняння [138] в критеріальній формі :

$$Sh_G = \frac{\beta_G \cdot d_b}{D_G} = \frac{1}{6 \cdot Fo'_G} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-4\pi^2 \cdot Fo'_G) \right], \quad (5.13)$$

де Sh_G – критерій Шервуда для газової фази; Fo'_G – критерій Фур'є для газової фази; d_b – діаметр бульбашки, м; D_G – коефіцієнт молекулярної дифузії сірководню в газі за температури дослідів, м²/с;

Час контакту приймали таким, за який бульбашка проходить віддаль, що дорівнює її діаметру, тобто $\tau = \frac{d_b}{w_b}$. Швидкість спливання бульбашок (w_b , м/с) розраховували за формулою [138]:

$$w_b = 1,5 \left(\frac{\sigma \cdot g \cdot \Delta\rho}{\rho_p^2} \right)^{0,25}, \quad (5.14)$$

де σ – поверхневий натяг розчину на границі з газом; мН/м; g – прискорення вільного падіння; м²/с; $\Delta\rho = \rho_p - \rho_g$; ρ_p – густина розчину, кг/м³; ρ_g – густина газу, кг/м³.

Тоді швидкість піднімання бульбашки :

$$w_b = 1,5 \left(\frac{0,0551 \cdot 9,81 \cdot (1140 - 1,25)}{1140^2} \right)^{0,25} = 0,221 \text{ м/с.}$$

Коефіцієнт дифузії сірководню розраховують за формулою [138]:

$$D_{\Gamma} = \frac{4,3 \cdot 10^{-8} \cdot T^{3/2}}{P \cdot (v_S^{1/3} + v_G^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_S} + \frac{1}{M_G}}, \quad (5.15)$$

де D_{Γ} – коефіцієнт молекулярної дифузії сірководню в газі за температури досліду, м²/с; $v_S = 32,9$ см³/моль – мольний об'єм сірководню в рідкому стані за нормальної температури кипіння, см³/моль; $v_G = 31,2$ см³/моль – мольний об'єм газу (азоту) в рідкому стані за нормальної температури кипіння; $M_S = 34$ кг/кмоль, – мольна маса сірководню; $M_G = 28$ кг/кмоль – мольна маса азоту.

$$D_{\Gamma} = \frac{4,35 \cdot 10^{-8} \cdot 293^{3/2}}{0,1 \cdot (32,9^{1/3} + 31,2^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{34} + \frac{1}{28}} = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Тоді

$$Fo'_{\Gamma} = \frac{D_{\Gamma} \cdot \tau}{d_6^2} = \frac{D_{\Gamma}}{w_6 \cdot d_6} = \frac{1}{Pe'_{\Gamma}}, \quad (5.16)$$

де Pe'_{Γ} – критерій Пекле для газової фази.

$$Fo_{\Gamma} = \frac{1,38 \cdot 10^{-5}}{0,221 \cdot 0,002} = 0,0311;$$

$$\beta_{\Gamma} = \frac{1,38 \cdot 10^{-5}}{6 \cdot 0,0311 \cdot 0,002} \cdot \left[1 - \frac{6}{3,14^2} \cdot \exp(-4 \cdot 3,14^2 \cdot 0,0311) \right] = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}.$$

Перерахунок розмірності коефіцієнта β_G , вираженого у м/с, до β_G' з розмірністю моль/(м²·с·Па) здійснювали за формулою:

$$\beta'_{\Gamma} = \frac{\beta_{\Gamma}}{RT}, \quad (5.17)$$

де R – універсальна газова стала, $R=8,31$ Дж/(моль·К); T – температура, К.

$$\beta'_{\Gamma} = \frac{0,0304}{8,31 \cdot 293} = 1,2485 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}).$$

Коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі

Для розрахунку коефіцієнта масовіддачі в рідинній фазі (β_p , м/с) запропоноване критеріальне рівняння [138]:

$$Sh_p = \frac{\beta_p \cdot d_6}{D_p} = \frac{1,13}{\sqrt{Fo'_p}}, \quad (5.18)$$

де Sh_p – критерій Шевруда для газової фази; Fo'_p – критерій Фур'є для рідкої фази (див. рівняння 5.16); D_p – коефіцієнт молекулярної дифузії сірководню у карбонатно-тіосульфатному розчині, м²/с.

Коефіцієнт молекулярної дифузії для водних розчинів рекомендовано

[138] розраховувати за формулою :

$$D_{293} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{A \cdot B \cdot \sqrt{\mu} \left(\vartheta_A^{\frac{1}{3}} + \vartheta_B^{\frac{1}{3}} \right)^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_C} + \frac{1}{M_A}}, \quad (5.19)$$

де А і В – коефіцієнти, А = 1, В = 4,7; $\nu_A = 32,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ – мольний об'єм сірководню в рідкому стані за нормальної температури кипіння, $\text{см}^3/\text{моль}$; $\nu_B = 31,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ – мольний об'єм води; $M_C = 34 \text{ кг/кмоль}$, – мольна маса сірководню; $M_A = 18 \text{ кг/кмоль}$ – мольна маса азоту; μ – динамічна в'язкість розчину, $\text{мПа} \cdot \text{с}$.

$$D_{293} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 4,7 \cdot \sqrt{1,761} \cdot (32,9^{1/3} + 18,9^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{34} + \frac{1}{22,25}} = 1,27 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

$$\beta_p = 1,13 \sqrt{\frac{1,27 \cdot 10^{-9} \cdot 0,221}{0,002}} = 4,226 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}.$$

У барботажних реакторах знаходження поверхні контакту фаз пов'язане з певними труднощами, тому при описі кінетики газорідних процесів часто користуються об'ємним коефіцієнтом масопередачі K_y , с^{-1} :

$$K_y = \beta_p \cdot \alpha, \quad (5.20)$$

де α – питома поверхня контакту фаз, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Питому поверхню контакту фаз розраховували за формулою [138]:

$$\alpha = \frac{6 \cdot V}{d_6}, \quad (5.21)$$

де v – газівміст, част.од.

Газівміст розчину (v , част.од.) можна розрахувати за формулою [138]:

$$V = \frac{n \cdot \pi \cdot d_6^3}{6 \cdot V_p}, \quad (5.22)$$

де n – кількість бульбашок газу у об'ємі розчину; d_6 – діаметр бульбашки, м; V_p – об'єм розчину, м^3 .

$$V = \frac{5 \cdot 3,14 \cdot 0,002^3}{6 \cdot 2,4 \cdot 10^{-3}} = 8,72 \cdot 10^{-6} \text{ част. од.}$$

Вплив діаметра бульбашок

Результати розрахунків коефіцієнтів масовіддачі газової і рідинної фаз за рівняннями (5.13...5.22) для різних d_6 наведені у табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Результати розрахунків впливу діаметра бульбашок газу на коефіцієнт масопередачі

| Діаметр бульбашок, $D_b \cdot 10^3$, м | Коефіцієнт масовіддачі | | | Опір фази | | Відношення опорів $\frac{1/\beta_g}{m_{rc}/\beta_p}$ | Коефіцієнт масопередачі, $K \cdot 10^5$, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$ |
|---|------------------------|--|---------------------------|--|---|--|--|
| | газової фази | | рідинної фази | газової | рідинної | | |
| | β_g , м/с | $\beta'_g \cdot 10^5$, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$ | $V_p \cdot 10^4$, м/с | $(1/\beta_g) \cdot 10^{-5}$, $\frac{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}{\text{моль}}$ | (m_{rc}/β_p) , $\frac{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}{\text{моль}}$ | | |
| $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{поч.}} = 10 \text{ кг/м}^3$ | | | | | | | |
| 1 | 0,035 | 1,44 | 6,02 | 0,69 | 3321,69 | 20,9 | 1,37 |
| 2 | 0,030 | 1,25 | 4,26 | 0,80 | 4697,57 | 17,0 | 1,18 |
| 3 | 0,027 | 1,11 | 3,48 | 0,90 | 5753,33 | 15,6 | 1,05 |
| 4 | 0,025 | 1,02 | 3,01 | 0,98 | 6643,37 | 14,7 | 0,96 |
| $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{поч.}} = 30 \text{ кг/м}^3$ | | | | | | | |
| 1 | 0,035 | 1,44 | 5,90 | 0,69 | 3391,91 | 20,5 | 1,37 |
| 2 | 0,030 | 1,25 | 4,17 | 0,80 | 4796,89 | 16,7 | 1,18 |
| 3 | 0,027 | 1,11 | 3,40 | 0,90 | 5874,97 | 15,3 | 1,04 |
| 4 | 0,025 | 1,02 | 2,95 | 0,98 | 6783,83 | 14,4 | 0,95 |
| $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{поч.}} = 50 \text{ кг/м}^3$ | | | | | | | |
| 1 | 0,035 | 1,43 | 5,75 | 0,70 | 3476,39 | 20,1 | 1,36 |
| 2 | 0,030 | 1,25 | 4,07 | 0,80 | 4916,36 | 16,3 | 1,17 |
| 3 | 0,027 | 1,11 | 3,32 | 0,90 | 6021,28 | 14,9 | 1,04 |
| 4 | 0,025 | 1,02 | 2,88 | 0,98 | 6952,78 | 14,1 | 0,95 |

Примітка. Розрахунки здійснювали для кількості бульбашок 5 шт. У цих умовах приймаємо невисокий ступінь насичення розчину сірководнем (до 20%), тоді $m_{rc} = 2 \text{ м}^3 \cdot \text{Па/моль}$ [238].

Як показали розрахунки за критеріальними рівняннями, сорбція сірководню з азотосірководневої суміші ХПР в апараті з суцільним барботажним шаром характеризується опором рідинної фази, який у 14...21 разів менший від опору газової фази, при чому із збільшенням газівмісту (діаметра бульбашок) частка опору рідинної фази у загальному опорі зростає. Із зменшенням діаметра бульбашок коефіцієнти масовіддачі в газовій і рідинній фазі зростають, однак зростання β_L є різкішим. Так, із зменшенням діаметра бульбашок від 0,004 до 0,001 м β_G зростає у 1,44 раза, а β_L - у 2 рази.

Коефіцієнт масопередачі із збільшенням розміру газових бульбашок від 1 до 4 мм зменшується. Так для розчину з початковою концентрацією 30 кг/м³ за діаметра бульбашки 1 мм розрахунковий коефіцієнт масопередачі дорівнює $1.37 \cdot 10^{-5}$, а для 4 мм – $0.95 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$.

Розрахунки фазових опорів і коефіцієнта масопередачі процесу здійснювались за розрахунковими значеннями коефіцієнта фазового розподілу m^* . Уведення експериментальних даних про рівноважний розподіл сірководню та константи рівноваги реакції хемосорбції сірководню у ХПР допомагає ці розрахунки перетворити в математичну модель процесу хемосорбції H₂S з газів.

5.2 Результати досліджень рівноваги в системі сірководень - хінгідронний поглинальний розчин

Визначення рівноважного парціального тиску сірководню над ХПР та константи рівноваги реакції хемосорбції H₂S дає можливість також використати одержані дані для інженерних розрахунків масообмінної апаратури й розроблення технологій очищення паливних (безкисневих газів) від сірководню хінгідронним методом.

Рівноважні закономірності в системі H₂S–Na₂CO₃–NaHCO₃–NaHS–H₂O було детально досліджено у роботах [139,239]. Однак закономірності системи сірководень – натрію карбонат описують лише часткові рівноважні системи. Для практичних цілей за наявності інших компонентів у хінгідронному розчині їх не

завжди можна застосовувати. Розроблені методики розрахунку впливу баластних компонентів (іонної сили цих розчинів) на зміну коефіцієнта розподілу [138], однак за високих концентрацій компонентів у розчинах такі розрахунки стають не адекватними. Тому для дослідження рівноважного розподілу компонентів у багатокомпонентних системах газ – рідина часто здійснюють експериментальні дослідження. Саме такий підхід використаний у роботах [240–243], де досліджено рівноважні концентрації сірководню в карбонатних розчинах за наявності баластних речовин (NaCNS , NaHCO_3 , NaCl тощо). Дослідження рівноваги у вакуум-карбонатних методах очищення газів від сірководню показали, що за наявності баластних солей (NaCNS , NaHCO_3) у поглинальних розчинах, порівняно з чистими содовими розчинами, парціальний тиск сірководню над ними збільшується [240,241].

Очевидно, що і у хінгідронному поглинальному розчині буде відбуватись вплив баластних речовин на рівноважний розподіл сірководню. Крім того, в абсорбційній колоні буде відбуватись сорбція сірководню хінгідронним поглинальним розчином і частково – окиснення його системою ХОС, що впливатиме на рівновагу процесу. Відсутність даних про рівноважний розподіл сірководню та константу рівноваги реакції хемосорбції сірководню у ХІР зумовило доцільність здійснення експериментальних досліджень.

Залежності рівноважного вмісту сірководню над хінгідронними розчинами від ступеня насичення розчину H_2S та початкової концентрації Na_2CO_3 в розчині представлені в табл. 5.3. Аналіз газової і рідинної фаз здійснювали йодометричним та хроматографічним методами [197,244].

Аналіз одержаних результатів показує, що, як і очікувалось, із збільшенням ступеня насичення хінгідронного поглинального розчину сірководнем (табл. 5.3, графа 4) рівноважний парціальний тиск сірководню зростає (табл. 5.3, графа 5). Для дуже низьких ступенів насичення поглинального розчину сірководнем (0.2...1.0 %) рівноважний парціальний тиск H_2S над розчином не перевищує 0.2...0.3 Па. Це дає змогу очищати гази від сірководню хінгідронними розчинами до досягнення санітарної норми (20 мг/нм³ або $p^*=1.33$ Па) навіть за

Таблиця 5.3 - Результати досліджень і розрахунків фазової рівноваги

| Концентрація в розчині, C , моль/м ³ | | Мольна частка H ₂ S в розчині, $x \cdot 10^3$ | Ступінь насичення розчину H ₂ S, α , % | Рівноважний парціальний тиск H ₂ S p^* , Па над розчинами: | | Коефіцієнт фазового розподілу, m_{px} , Па | Відношення $\frac{m_{px}(H_2O)}{m_{px}}$ | Константа рівноваги, K , Па · м ³ |
|---|--------|--|--|---|---------------|--|--|--|
| Na ₂ CO ₃ | NaHS | | | хінгидронним | содовим [139] | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| C(Na ₂ CO ₃) поч.=10 кг/м ³ | | | | | | | | |
| 94.34 | 0 | 0 | 0 | 0 | – | – | – | – |
| 92.87 | 1.47 | 0.03 | 1.56 | 0.3 | 0.065 | 10000 | 4900 | 0.078 |
| 91.40 | 2.94 | 0.06 | 3.12 | 1.3 | 0.26 | 21667 | 2262 | 0.073 |
| 76.69 | 17.65 | 0.36 | 18.70 | 35,0 | 11.28 | 97222 | 504.0 | 0.116 |
| 55.22 | 39.12 | 0.80 | 41.46 | 295 | 77.0 | 368750 | 133.9 | 0.094 |
| 35.52 | 58.22 | 1.21 | 62.34 | 1013 | 270.6 | 844167 | 58.0 | 0.094 |
| 26.10 | 68.24 | 1.40 | 72.33 | 1593 | 495.5 | 1134860 | 43.2 | 0.102 |
| 16.10 | 78.24 | 1.61 | 82.90 | 2466 | 1056 | 1531677 | 32.0 | 0.112 |
| 8.16 | 86.18 | 1.77 | 91.35 | 4345 | 2527 | 2454802 | 20.0 | 0.154 |
| C(Na ₂ CO ₃) поч.=30 кг/м ³ | | | | | | | | |
| 283.00 | 0 | 0 | 0 | 0 | – | – | – | – |
| 281.53 | 1.47 | 0.03 | 0.52 | 0.2 | 0.02 | 6557 | 7472 | 0.038 |
| 224.18 | 58.82 | 1.22 | 20.78 | 94,0 | 42.9 | 77049 | 635.9 | 0.164 |
| 165.35 | 117.65 | 2.44 | 41.57 | 409 | 232.5 | 167622 | 292.3 | 0.205 |
| 106.53 | 176.47 | 3.66 | 62.36 | 1332 | 812.0 | 363934 | 134.6 | 0.219 |
| 77.12 | 205.88 | 4.28 | 72.75 | 2000 | 1527 | 467289 | 104.9 | 0.275 |
| 47.70 | 235.30 | 4.88 | 83.14 | 4662 | 3224 | 955327 | 51.3 | 0.249 |
| 18.30 | 264.70 | 5.49 | 93.53 | 11330 | 10639 | 2063752 | 23.7 | 0.338 |

Продовження табл. 5.3

| C(Na ₂ CO ₃) поч.=50 кг/м ³ | | | | | | | | |
|---|--------|------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 471.70 | 0 | 0 | 0 | 0 | – | – | – | – |
| 468.76 | 2.94 | 0.06 | 0.70 | 0.2 | 0.05 | 3257 | 15043 | 0.092 |
| 412.88 | 58.82 | 1.23 | 12.47 | 27.4 | 23.28 | 22312 | 2196 | 0.306 |
| 354.05 | 117.65 | 2.46 | 24.94 | 154 | 108.6 | 62678 | 782.0 | 0.254 |
| 236.40 | 235.29 | 4.91 | 49.90 | 666 | 650.5 | 135558 | 361.5 | 0.352 |
| 177.58 | 294.12 | 6.14 | 62.35 | 1332 | 1353 | 216867 | 225.9 | 0.366 |
| 118.76 | 352.94 | 7.37 | 74.82 | 3330 | 2913 | 451831 | 108.4 | 0.315 |
| 59.94 | 411.76 | 8.60 | 87.29 | 11330 | 7858 | 1317441 | 37.2 | 0.250 |
| 30.52 | 441.18 | 9.21 | 93.53 | 19980 | 17715 | 2168910 | 22.6 | 0.319 |

атмосферного тиску. З підвищенням тиску газу парціальний тиск сірководню в ньому пропорційно зростатиме, що буде збільшувати рушійну силу хемосорбції.

Для зручності використання результати розрахунків математично обробили, використовуючи метод найменших квадратів з апроксимацією значень лінійною та степеневою функціями. Залежність парціального тиску H_2S від його вмісту та початкової концентрації Na_2CO_3 у досліджуваних хінгідронних розчинах за 298 К в логарифмічних координатах добре описується лінійною залежністю. Рівняння (5.23) з високою вірогідністю апроксимації ($R^2 \geq 0.98$) описує залежність рівноважного парціального тиску H_2S від концентрації $NaHS$ та початкової концентрації Na_2CO_3 в межах 80 до 500 моль/м³ для хінгідронних поглинальних розчинів з ступенем насичення сірководнем 2...87 %:

$$\lg p^* = 1.51 \cdot \lg \frac{C_{NaHS}}{(C_{Na_2CO_3(\text{поч.})} - C_{NaHS})} + 1.71 \cdot C_{Na_2CO_3(\text{поч.})}^{0.8}, \quad (5.23)$$

де p^* – парціальний тиск H_2S , Па; C_{NaHS} – концентрація розчиненого сірководню, моль/м³; $C_{Na_2CO_3(\text{поч.})}$ – початкова концентрація, моль/м³.

Коефіцієнт фазового розподілу й константа рівноваги хімічної реакції хемосорбції сірководню карбонатним розчином є одними з важливих чинників впливу на кінетику хемосорбції сірководню ХПР.

Як показують результати досліджень, коефіцієнт фазового розподілу сірководню (табл. 5.3, графа 7) різко зростає із збільшенням ступеня насичення ним хінгідронного розчину та зменшується зі зростанням концентрації натрію карбонату в розчині. Так, для $\alpha = 0,52$ % і концентрації Na_2CO_3 30 кг/м³ $m_{рх} = 6557$ Па, для такого ж α й концентрації соди 50 г/м³ $m_{рх} = 2420$ Па, а для $\alpha = 93,53$ % і концентрації соди 50 г/дм³ $m_{рх} = 2168910$ Па.

За експериментальними даними було здійснено розрахунки значень константи рівноваги реакції хемосорбції сірководню



Для хінгідронного розчину, залежно від ступеня його насичення сірководнем і початкової концентрації натрію карбонату, спостерігається коливання цих значень. Так, константа рівноваги із збільшенням ступеня

насичення розчину сірководнем від $\sim 1\%$ до $\sim 82\%$ зростає у 1,5...5 разів, а із збільшенням концентрації натрію карбонату в поглинальному розчині від 10 до 50 кг/м^3 константа рівноваги K зростає у $\sim 1,5$ раза.

Збільшення розрахункових значень константи рівноваги реакції (1.2) (табл. 5.3, графа 9) із зростанням ступеня насичення розчину сірководнем і початкової концентрації натрію карбонату, очевидно, можна пояснити падінням активностей реагуючих речовин із ростом їх концентрацій.

Порівняння значень рівноважного парціального тиску H_2S над хінгідронним (табл. 5.3 графа 5) і содовим розчинами однакової концентрації за Na_2CO_3 (табл. 5.3, графа 6) [139] показує, що над хінгідронним розчином він є більшим. За низьких ступенів насичення сірководнем (до 3%) парціальний тиск H_2S над хінгідронним розчином є у 5...10 разів більший, ніж над содовим розчином, а за високих ступенів (60...80 %) – є більшим тільки у 2...3 рази за початкової концентрації Na_2CO_3 94.34 моль/м^3 (10 кг/м^3) і майже однаковим за початкової концентрації Na_2CO_3 471.7 моль/м^3 (50 кг/м^3) у розчині. Тобто за високих концентрації натрію карбонату й ступеня насичення хінгідронного розчину сірководнем вплив вмісту натрію тіосульфату на парціальний тиск сірководню зменшується.

Подібні залежності були одержані в роботі [240]. За наявності баластних солей у поглинальному розчині концентрацією $150...170 \text{ кг/м}^3$ NaCNS парціальний тиск H_2S над поглинальним розчином, порівняно з чистим содовим розчином, збільшувався у 2,7...4 рази. Однак чим більша концентрація сірководню в розчині, тим концентрація NaCNS менше впливала на це збільшення. Очевидно, що одержані результати впливу на коефіцієнт рівноважного розподілу сірководню пов'язані із зміною іонної сили розчинів [240,241] з ростом концентрацій компонентів у хінгідронному розчині.

У графі 8 табл. 5.3 подані відношення коефіцієнта фазового розподілу сірководню у воді $m_{\text{рх}}(\text{H}_2\text{O})$ за 298 К [138] до розрахованих нами коефіцієнтів розподілу сірководню в хінгідронних розчинах $m_{\text{рх}}$. Це відношення приймає значення від 5000...15000 для низьких ступенів насичення α і до ~ 20 для високих

α (91...99 %). Отже, це однозначно вказує на вплив ступеня насичення розчину сірководнем і необхідність застосування більш складних інженерних розрахунків, ніж рекомендується [138].

Якщо проаналізувати роботу абсорбційних колон у технологіях очищення газів від сірководню, то поглинальні розчини з низьким ступенем насичення їх сірководнем є наявні на останніх ступенях хемосорбції газів (зверху колони). Враховуючи, що парціальний тиск сірководню над карбонатними розчинами з вмістом баластних компонентів є більшим, ніж над безбаластними карбонатними розчинами, то у таких розчинах (з баластними компонентами) винесення (проскок) H_2S є більш ймовірним.

Очевидно, саме тому, для зниження впливу баластних солей на очищення коксового газу вакуум-карбонатним методом запропоновано двостадійну схему, де на I стадії здійснюють грубе, а на II – тонке очищення. На стадії тонкого очищення рекомендують знижувати концентрацію баластних солей від 250 до 50 кг/м³, і тоді рівноважна концентрація сірководню над розчином зменшується у 4 рази, а розчинність соди збільшується у 2 рази [241].

Результати досліджень рівноваги в системі сірководень – хінгідронні поглинальні розчини та результати попередніх досліджень регенерації поглинального розчину [2,123,210] показали, що вміст сірководню в газах після їх очищення регенованими поглинальними розчинами з підвищеними концентраціями компонентів інколи може перевищувати регламентовані межі. Так, у поглинальному розчині після його регенерації завжди наявний певний залишковий вміст абсорбованого H_2S , якому відповідає парціальний тиск H_2S над розчином. Під час очищення паливних газів таким розчином відбувається потрапляння сірководню в очищений газ, що створює залишкову концентрацію H_2S в ньому. Застосування для очищення паливних газів від сірководню регенованого поглинального розчину, з наявним над ним залишковим парціальним тиском сірководню, не дає змоги досягти потрібних високого ступеня очищення паливних газів від сірководню 99,90-99,99% та залишкової концентрації сірководню в них не більше 0,007 г/м³.

Застосування свіжого поглинального розчину, який містить Na_2CO_3 та ХОС і над яким відсутній парціальний тиск H_2S , для абсорбції сірководню з безкисневих паливних газів дало б змогу досягти потрібного ступеня очищення від сірководню й залишкової концентрації сірководню. Однак використання тільки свіжого поглинального розчину для очищення паливних газів від сірководню (процес без регенерації розчину) є нераціональним з економічної точки зору через високі витрати компонентів і необхідність утилізації відпрацьованих розчинів. Додавання свіжого поглинального розчину до регенованого поглинального розчину для корегування його складу за концентраціями компонентів (у зв'язку з їх виведенням з одержаною сіркою, втратами в побічних процесах тощо) дає змогу лише дещо зменшити залишковий парціальний тиск сірководню над регенованим ХПР.

Для забезпечення нормативних показників очищення газів у хінгідронній технології запропоновано використовувати двохстадійне очищення, де на першій стадії основне очищення здійснювати регенованими ХПР, а для доочищення газів використовувати свіжий поглинальний розчин. Введення свіжого поглинального розчину забезпечує, крім того, баланс компонентів (вода, хінгідрон, Na_2CO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) у циркуляційній системі, які втрачаються на стадії відділення одержаної сірки від поглинального розчину [245].

Аналіз результатів досліджень вказує також на те, що для забезпечення високої поглинальної здатності розчину процес хемосорбції сірководню слід здійснювати хінгідронним розчином з максимальною концентрацією натрію карбонату ($40 \dots 50 \text{ кг/м}^3$). Збільшення тиску газу сприятиме зсувенню рівноваги реакції (5.24) праворуч. Наявність у розчині інших (баластних) компонентів – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHCO_3 - дещо знижуватиме сорбційну ємність такого поглинального розчину, впливаючи на зміщення рівноваги реакції ліворуч. При цьому будуть зростати також такі фізико-хімічні показники поглинального розчину як в'язкість і густина, а вони негативно впливають на швидкість хемосорбції сірководню. Крім того, вміст лужних компонентів впливає й на регенерацію поглинального розчину. Тому оптимальний склад хінгідронного поглинального

розчину можна вибрати тільки за результатами досліджень як кінетики процесів хемосорбції сірководню, так і регенерації поглинального розчину.

5.3. Результати розрахунків за математичною моделлю хемосорбції сірководню в апаратах ВАБШ

Вплив ступеня насичення розчину сірководнем і початкової концентрації натрію карбонату на коефіцієнти масовіддачі та масопередачі

Порівняння розрахункових значень m'_{pC} з експериментальними (табл. 5.3, графа 5) показують, що експериментальні значення коефіцієнта міжфазового розподілу є значно меншими від розрахункових. Для насичених (більше 80%) сірководнем розчинів експериментальний m_{pC} є меншим у 75...90 разів. У табл. 5.4 наведені значення m_{pC} , перераховані з m_{pX} , що одержані на основі експериментальних досліджень [238]. Так для поглинального розчину складу, моль/м³: 158,2 Na₂S₂O₃, 92,87 Na₂CO₃ і 1,47 NaHS $m_{pX} = 10000$ Па. Тоді

$$m_{pC} = \frac{10000 \text{ Па} \cdot 22,34 \text{ кг/кмоль}}{1140 \text{ кг/м}^3} = 196 \text{ м}^3 \cdot \text{Па/кмоль} = 0,196 \text{ м}^3 \cdot \text{Па/моль}.$$

Як показують результати розрахунків (табл. 5.4) коефіцієнтів масовіддачі для розчинів з початковою концентрацією натрію карбонату 10, 30 і 50 кг/м³, із збільшенням ступеня насичення розчину H₂S коефіцієнт фазового розподілу й опір рідинної фази зростають, а відношення опорів $(1/\beta_G)/(m/\beta_P)$ зменшується.

Тобто за низьких концентрацій сірководню в розчині ($\alpha = 1,5$ %) опір газової фази для розчину з початковим вмістом натрію карбонату 94,34 моль/м³ (10 кг/м³) майже в 174 рази більший, ніж опір рідинної фази, а за $\alpha = 91,35$ - у 0,71 раза, тобто зменшується у ≈ 200 разів. За низьких ступенів насичення розчину сірководнем, чим більша початкова концентрація натрію карбонату, тим відношення опорів більше. Відношення опорів стає майже рівним за ступенів насичення розчинів сірководнем 80...90%, незалежно від початкової концентрації натрію карбонату в хінгідронному розчині. Як відомо, коефіцієнт масопередачі не залежить від концентрацій компонентів [138]. Результати досліджень показали, що він не залежить від початкової концентрації соди в

Таблиця 5.4 - Результати розрахунків впливу ступеня насичення розчину сірководнем на коефіцієнт масопередачі

| Концентрація в розчині, моль/м ³ | | Ступінь насичення розчину, α , % | Коефіцієнт масовіддачі рідинної фази, β_p , м/с | Коефіцієнт фазового розподілу m_{pC} , м ³ ·Па/моль. | Опір рідинної фази m_{pC}/β_p , $\frac{m^2 \cdot c \cdot \text{Па}}{\text{моль}}$ | Відношення опорів $\frac{1/\beta_r}{m_{pC}/\beta_p}$ | Коефіцієнт масопередачі, $K \times 10^5, \frac{\text{моль}}{m^2 \cdot c \cdot \text{Па}}$ |
|---|--------|---|---|---|---|--|---|
| Na ₂ CO ₃ | NaHS | | | | | | |
| $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{поч.}} = 10 \text{ кг/м}^3$ | | | | | | | |
| 94,34 | 0 | 0 | $\beta_p = 4,26 \cdot 10^{-4}$ | - | 0 | - | - |
| 92,87 | 1,47 | 1,56 | | 0,196 | 460,0 | 173,91 | 1,24 |
| 91,40 | 2,94 | 3,12 | | 0,421 | 988,4 | 80,94 | 1,23 |
| 76,69 | 17,65 | 18,70 | | 1,889 | 4435,3 | 18,04 | 1,18 |
| 55,22 | 39,12 | 41,46 | | 7,183 | 16861,7 | 4,74 | 1,03 |
| 35,52 | 58,22 | 62,34 | | 16,406 | 38511,7 | 2,08 | 0,84 |
| 26,10 | 68,24 | 72,33 | | 22,239 | 52204,9 | 1,53 | 0,76 |
| 16,10 | 78,24 | 82,90 | | 30,025 | 70480,7 | 1,14 | 0,66 |
| 8,16 | 86,18 | 91,35 | | 48,013 | 112707,0 | 0,71 | 0,52 |
| $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{поч.}} = 30 \text{ кг/м}^3$ | | | | | | | |
| 283,30 | 0 | 0 | $\beta_p = 4,17 \cdot 10^{-4}$ | | 0 | - | - |
| 281,53 | 1,47 | 0,52 | | 0,127 | 303,8 | 263,29 | 1,25 |
| 224,18 | 58,82 | 20,78 | | 1,546 | 3706,7 | 21,58 | 1,19 |
| 165,35 | 117,65 | 41,57 | | 3,236 | 7759,5 | 10,31 | 1,14 |
| 106,53 | 176,47 | 62,37 | | 7,025 | 16847,6 | 4,75 | 1,03 |
| 77,12 | 205,88 | 72,76 | | 9,041 | 21680,8 | 3,69 | 0,98 |
| 47,7 | 235,3 | 83,14 | | 18,441 | 44223,9 | 1,81 | 0,80 |
| 18,3 | 264,7 | 93,53 | | 39,843 | 95545,7 | 0,84 | 0,57 |

Продовження табл. 5.4

| C(Na ₂ CO ₃) _{поч.} =50 кг/м ³ | | | | | | | |
|---|--------|-------|--------------------------------|--------|----------|--------|------|
| 471,7 | 0 | 0 | $\beta_p = 4,08 \cdot 10^{-4}$ | | -0 | - | - |
| 468,76 | 2,94 | 0,70 | | 0,062 | 152,0 | 526,33 | 1,25 |
| 412,88 | 58,82 | 12,47 | | 0,425 | 1040,8 | 76,86 | 1,23 |
| 354,05 | 117,65 | 24,94 | | 1,193 | 2925,1 | 27,35 | 1,21 |
| 236,4 | 235,29 | 49,9 | | 2,581 | 6326,2 | 12,65 | 1,16 |
| 177,58 | 294,12 | 62,35 | | 4,129 | 10120,7 | 7,90 | 1,11 |
| 118,76 | 352,94 | 74,82 | | 8,592 | 21057,7 | 3,80 | 0,99 |
| 59,94 | 411,76 | 87,20 | | 25,090 | 61495,9 | 1,30 | 0,71 |
| 30,52 | 441,18 | 93,52 | | 41,294 | 101210,7 | 0,79 | 0,55 |

Примітка. Розрахунки проведені за таких параметрів: температура $t = 20$ °С; об'єму розчину – 2,4 дм³; висота стовпа рідини – 30 см, $n_6 = 5$ шт, $P=1$ ат, діаметр бульбашки $D_6 = 0,002$ м, $\beta_G = 0,0304$ м/с, $\beta'_G = 1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·с·Па),

$$1/\beta_G = 0,8 \times 10^5 \frac{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}{\text{моль}}$$

ХПР, але зменшується із збільшенням ступеня насичення розчину сірководнем. Так, для розчину з вмістом натрію карбонату 10 кг/м^3 із збільшенням ступеня насичення розчину сірководнем від 1,56% до 91,35% опір рідинної фази зростає у практично 245 разів. Це призводить до зменшення коефіцієнта масовіддачі від $1,24 \cdot 10^{-5}$ до $0,52 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па/моль}$, тобто майже у 2,4 рази.

Вплив тиску на коефіцієнти масовіддачі та масопередачі

Як показано у розділі 1, природні, а також технологічні гази, як правило, знаходяться під високим тиском (до 10 МПа і більше). З економічної і технологічної точок зору, очищувати їх від сірководню доцільно також під тиском, що дасть змогу зберегти енергію газів та повернути їх в магістраль без додаткового дотискування [246].

Так як дослідження впливу тиску на процес хемосорбції сірководню будуть відбуватись з азото-сірководневої суміші, то проведемо розрахунок фугітивності азото-сірководневої газової суміші складу, % об.: азот – 99,69, сірководень – 0,31. Мольні частки азоту й сірководню дорівнюють 0,9969 і 0,0031, відповідно. Фугітивність враховують, починаючи з тиску 1 МПа [138].

Критичні параметри для сірководню $T_{кр} = 373,55 \text{ К}$, $P_{кр} = 9,01 \text{ МПа}$ і для азоту $T_{кр} = 126,19 \text{ К}$, $P_{кр} = 3,39 \text{ МПа}$. Псевдокритичні параметри для суміші:

$$T_{пкр} = N_A \cdot T_{кр A} + N_B \cdot T_{кр B} = 0,0031 \cdot 373,55 + 0,9969 \cdot 126,19 = 126,95 \text{ К},$$

$$P_{пкр} = N_A \cdot T_{кр A} + N_B \cdot T_{кр B} = 0,0031 \cdot 9,01 + 0,9969 \cdot 3,39 = 3,407 \text{ МПа}.$$

Приведені температура (θ) і тиск (π): $\theta = T / T_{пкр}$, $\pi = P / P_{пкр}$:

$$\theta^{20} = 293,15 / 126,95 = 2,31, \pi_1 = P_1 / P_{пкр} = 1 / 3,407 = 0,29; \pi_5 = P_5 / P_{пкр} = 5 / 3,407 = 1,47; \pi_{10} = P_{10} / P_{пкр} = 10 / 3,407 = 2,94.$$

За приведеної температури більше 2 (наприклад, $\theta^{20} = 2,31$), згідно з [138], практично всі коефіцієнти активності сірководню рівні $\gamma' = 1$. Тобто фугітивність газової суміші практично рівна тиску $f^o_1 = \gamma' \cdot P = 1 \times 1 \text{ МПа} = 1 \text{ МПа}$, а парціальна фугітивність сірководню в суміші – мольній частці $f_{1 \text{ H}_2\text{S}} = N_{\text{H}_2\text{S}} \cdot f^o_1 = 0,0031 \times 1 = 0,0031 \text{ МПа}$. З врахуванням фугітивності було розраховано коефіцієнти дифузії сірководню в азотосірководневій суміші й коефіцієнти масовіддачі за різних тисків, значення яких наведені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5 - Розрахунок впливу тиску на коефіцієнт масопередачі за критеріальними рівняннями

| Тиск, $P \cdot 10^{-5}$, Па | Коефіцієнт дифузії H_2S в N_2 , D , m^2/c | Концентрації, моль/ m^3 | | Коефіцієнти масовіддачі фази | | Опір фази | | Коефіцієнт масопередачі, $K \cdot 10^6$ $\frac{моль}{m^2 \cdot c \cdot Па}$ |
|--|--|------------------------------|--------|--|---|--|---|--|
| | | Na_2CO_3 | $NaHS$ | газової, $\beta^I_{Г} \cdot 10^5$, $\frac{моль}{m^2 \cdot c \cdot Па}$ | рідинної $\beta^R \cdot 10^4$, м/с | газової $(1/\beta^I_{Г}) \cdot 10^{-5}$, $\frac{m^2 \cdot c \cdot Па}{моль}$ | рідинної $\frac{m^2 \cdot c \cdot Па}{моль}$ | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| $C(Na_2CO_3)_{поч.} = 10 \text{ кг}/m^3$ | | | | | | | | |
| 1 | $1,38 \cdot 10^{-5}$ | 92,87 | 1,47 | 1,25 | 4,26 | 0.80 | 460,1 | 12,45 |
| | | 55,22 | 39,12 | | | | 16861,7 | 10,34 |
| | | 26,10 | 68,24 | | | | 52204,9 | 7,57 |
| | | 8,16 | 86,18 | | | | 112707,0 | 5,19 |
| 10 | $1,38 \cdot 10^{-6}$ | 92,87 | 1,47 | 0,70 | 4,25 | 1.43 | 461,2 | 6,99 |
| | | 55,22 | 39,12 | | | | 16901,4 | 6,27 |
| | | 26,10 | 68,24 | | | | 52327,8 | 5,13 |
| | | 8,16 | 86,18 | | | | 112972,2 | 3,91 |
| 50 | $0,28 \cdot 10^{-6}$ | 92,87 | 1,47 | 0,61 | 4,23 | 1,64 | 463,4 | 6,07 |
| | | 55,22 | 39,12 | | | | 16981,3 | 5,52 |
| | | 26,10 | 68,24 | | | | 52575,2 | 4,61 |
| | | 8,16 | 86,18 | | | | 113506,4 | 3,60 |
| 100 | $1,38 \cdot 10^{-7}$ | 92,87 | 1,47 | 0,59 | 4,20 | 1,70 | 466,7 | 5,88 |
| | | 55,22 | 39,12 | | | | 17102,6 | 5,36 |
| | | 26,10 | 68,24 | | | | 52950,7 | 4,49 |
| | | 8,16 | 86,18 | | | | 114317,1 | 3,52 |

Продовження табл. 5.5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|----------------------|--------|--------|------|------|------|---------|-------|
| $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{поч.}}=30 \text{ кг/м}^3$ | | | | | | | | |
| 1 | $1,38 \cdot 10^{-5}$ | 281,53 | 1,47 | 1,25 | 4,17 | 0,80 | 303,8 | 12,45 |
| | | 165,35 | 117,65 | | | | 7759,5 | 11,39 |
| | | 77,12 | 205,88 | | | | 21680,8 | 9,83 |
| | | 18,3 | 264,7 | | | | 95545,8 | 5,70 |
| 10 | $1,38 \cdot 10^{-6}$ | 281,53 | 1,47 | 0,70 | 4,16 | 1,43 | 304,6 | 6,98 |
| | | 165,35 | 117,65 | | | | 7778,1 | 6,63 |
| | | 77,12 | 205,88 | | | | 21732,9 | 6,07 |
| | | 18,3 | 264,7 | | | | 95775,5 | 4,19 |
| 50 | $0,28 \cdot 10^{-6}$ | 281,53 | 1,47 | 0,61 | 4,14 | 1,65 | 306,0 | 6,06 |
| | | 165,35 | 117,65 | | | | 7815,7 | 5,80 |
| | | 77,12 | 205,88 | | | | 21837,9 | 5,36 |
| | | 18,3 | 264,7 | | | | 96238,2 | 3,83 |
| 100 | $1,38 \cdot 10^{-7}$ | 281,53 | 1,47 | 0,59 | 4,11 | 1,70 | 308,3 | 5,87 |
| | | 165,35 | 117,65 | | | | 7872,7 | 5,62 |
| | | 77,12 | 205,88 | | | | 21997,3 | 5,21 |
| | | 18,3 | 264,7 | | | | 96940,6 | 3,75 |

Продовження табл. 5.5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|----------------------|--------|--------|------|------|------|----------|-------|
| $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{поч.}}=50 \text{ кг/м}^3$ | | | | | | | | |
| 1 | $1,38 \cdot 10^{-5}$ | 468,76 | 2,94 | 1,25 | 4,07 | 0,80 | 152,3 | 12,44 |
| | | 236,4 | 235,29 | | | | 6341,8 | 11,55 |
| | | 118,76 | 352,94 | | | | 21109,3 | 9,87 |
| | | 30,542 | 441,18 | | | | 101459,5 | 5,50 |
| 10 | $1,38 \cdot 10^{-6}$ | 468,76 | 2,94 | 0,70 | 4,06 | 1,43 | 152,7 | 6,97 |
| | | 236,4 | 235,29 | | | | 6357,4 | 6,68 |
| | | 118,76 | 352,94 | | | | 21161,3 | 6,08 |
| | | 30,542 | 441,18 | | | | 101709,4 | 4,08 |
| 50 | $0,28 \cdot 10^{-6}$ | 468,76 | 2,94 | 0,61 | 4,04 | 1,65 | 153,5 | 6,05 |
| | | 236,4 | 235,29 | | | | 6388,9 | 5,83 |
| | | 118,76 | 352,94 | | | | 21266,1 | 4,70 |
| | | 30,542 | 441,18 | | | | 102212,9 | 3,74 |
| 100 | $1,38 \cdot 10^{-7}$ | 468,76 | 2,94 | 0,59 | 4,02 | 1,70 | 154,2 | 5,86 |
| | | 236,4 | 235,29 | | | | 6420,6 | 5,65 |
| | | 118,76 | 352,94 | | | | 21371,9 | 5,21 |
| | | 30,542 | 441,18 | | | | 102721,4 | 3,66 |

Як показують розрахунки, із збільшенням тиску пропорційно зменшуються коефіцієнти молекулярної дифузії сірководню в газі, а відтак зменшуються коефіцієнти масовіддачі газової фази незалежно від початкової концентрації натрію карбонату у хінгідронному розчині. Так при збільшенні тиску від 0,1 до 10 МПа (в 100 раз) коефіцієнт β_G зменшився від $1,25 \cdot 10^{-6}$ до $0,59$ моль/(м²·с·Па), тобто в 2,12 рази. У стільки ж зростає опір цієї фази. Співвідношення опорів $(1/\beta_G)/(m/\beta_p)$ із збільшенням тиску від 0,1 до 10 МПа зростає більше ніж у 2 рази. Так для хінгідронного розчину з початковим вмістом 10 кг/м³ натрію карбонату за тиску 1 атм і низького насичення сірководнем це співвідношення рівне 173,59, а за тиску 100 ат - 363,40. Тобто з підвищенням тиску опір газової фази зростає. Однак з підвищенням ступеня насичення розчину H₂S зростає опір рідинної фази й частки газового та рідинного опорів стають майже рівними. Так, за високого насичення H₂S розчину з вмістом 50 кг/м³ за 1 атм співвідношення опорів дорівнює $0,79$, а за 100 атм – $1,66$.

Коефіцієнт масопередачі при збільшенні тиску зменшується. Так, для хінгідронного розчину з початковою концентрацією Na₂CO₃ 10 кг/м³ за низького ступеня насичення H₂S і тиску $P = 1$ атм коефіцієнт K дорівнює $12,45 \cdot 10^{-6}$, а за 100 атм – $5,85 \cdot 10^{-6}$ м²·с·Па/моль. Отже, тільки за низьких ступенів насичення розчину H₂S загальний опір системи визначається опором газової фази.

Враховуючи дані по рівновазі системи сірководень – хінгідронний поглинальний розчин, було розроблено математичну модель процесу хемосорбції сірководню у барботажному режимі, яка враховує вплив ступеня насичення поглинального розчину сірководнем, початкову концентрацію натрію карбонату у розчині та тиску газу. Згідно з розробленою моделлю, залежність коефіцієнта масопередачі сірководню ($K, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$) від тиску ($P, \text{МПа}$), початкової концентрації натрію карбонату в розчині ($C_{\text{поч}}, \text{кг/м}^3$) та його рівноважної концентрації в поглинальному розчині виражається рівнянням ($C, \text{моль/м}^3$):

$$K = 0,576 \cdot P^{-0,199} \cdot e^{0,032 \cdot P} \cdot C_{\text{поч}}^{-0,161} \cdot C_p^{0,225}. \quad (5.25)$$

Коефіцієнт детермінації моделі $R^2 = 0,949$, стандартна похибка $e = 0,0816$.

5.4 Експериментальні дослідження хемосорбції сірководню в барботажному абсорбері

5.4.1 Теоретичні передумови створення дослідної установки сорбції сірководню з газів під тиском

Питання встановлення впливу тиску і інших параметрів на сіркоочисні процеси є більш вагомим для каталітичних твердо-фазних (окисних) [248,249] та мембранних [250,251] процесів, однак актуальність таких досліджень дуже характерна для рідинно-фазних хемосорбційних [252-261] та окисних (каталітичних) [262-266] процесів. В останніх двох випадках активізацію таких досліджень можна пов'язати з широким розвитком технологій біогазу [36,267,268], де вплив цих параметрів, розглядають з точки зору збільшення швидкості і селективності абсорбції кислих газів CO_2 та H_2S .

Дослідження процесів хемосорбції сірководню під тиском пов'язано з рядом складностей технічного та експериментального характеру. На основі аналізу літератури, присвяченої корозійностійким конструкційним матеріалам, фізико-хімічним властивостям сірководню [269-278] та власного досвіду досліджень різних хемосорбційних процесів було розроблено лабораторну установку для дослідження хемосорбції сірководню з газів содовим розчином хінгідрону під тиском [199]. Для створення дослідної установки для дослідження хемосорбції сірководню з газів содовим розчином хінгідрону під тиском до 10 МПа потрібно було вирішити таку низку завдань :

- визначитись з джерелом сірководню та способом його одержання;
- розробити апарат для зберігання сірководню;
- розробити метод одержання азото-сірководневої суміші під тиском;
- розробити апарат для дослідження хемосорбції під тиском;
- виготовити дослідну установку для досліджень з контрольно-вимірювальною апаратурою, регулюванням і можливістю аналізу фаз.

Основною складністю створення дослідної установки було вирішення

питання одержання сірководню під тиском. Відомі методи його одержання з розчину натрію чи алюміній сульфідів кислотним розкладом сульфатною чи іншими кислотами неокисниками [196] та одержати газоподібний сірководень не є складно. Складністю є одержання в лабораторних умовах азото-сірководневої суміші під високим тиском і забезпечення постійності тиску протягом певного часу зі стабілізованою витратою газової суміші. Підприємства не випускають для реалізації сірководень в балонах. Є приклади застосування сірководню під тиском для досліджень у балонах малого об'єму [269]. Однак стискають його до невисокого тиску (~3 атм). Постало питання його одержання і, що найважливіше, його зберігання під великим тиском.

Як відомо [279], будь який газ може бути перетворений у рідину, але необхідною умовою для цього є попереднє охолодження газу до температури нижче критичної. Вуглекислий газ, наприклад, можна зрідити за кімнатної температури, оскільки його критична температура дорівнює 31,1 °С і є вище кімнатної. Те ж, можна сказати і про аміак (132,25 °С) та хлор (143,75 °С). Але є й такі гази, які за кімнатної температури скрапити неможливо. До них відносять повітря (азот, кисень та аргон), а також водень і гелій, у яких критичні температури значно нижчі кімнатної. Так, для азоту критична температура дорівнює 126,1 К, для кисню - 154,4 К, водню - 33 К і для гелію - 5,3 К [270,271]. Ці чотири гази мають широке практичне використання як холодоагенти. Для зріджування таких газів їх необхідно попередньо охолодити до температури трохи нижче критичної, а після того стиснути.

Для досягнення значного охолодження у промисловості зазвичай використовують два методи. Перший метод зрідження газу пов'язаний з використанням ефекту Джоуля – Томсона, тобто явища зміни температури газу під час його адіабатичного розширення дроселюванням від одного постійного тиску до іншого. Для зрідження газу, його, за достатньо високого і постійного тиску, направляють через теплоізольовану пористу перегородку, де втрачається частина тиску газу, і газ розширюється (дроселюється). Зовнішній компресор, який забезпечує стаціонарність цього адіабатичного процесу, виконує зовнішню

роботу стиснення газу. Зменшення температури газу пояснюють тим, що під час розширення газу збільшується відстань між молекулами і, отже, відбувається внутрішня робота проти сил взаємодії між молекулами. За рахунок цієї роботи змінюється кінетична енергія молекул, а, отже, і температура газу. В ідеальному газі (сили взаємодії молекул дорівнюють нулю) ефекту Джоуля - Томсона немає.

Другий метод зрідження газів здійснюється за методом Клода. Відомо, що охолодження газу відбувається і в тому випадку, коли він адіабатично розширюється, здійснюючи зовнішню роботу. При тому зменшення температури відбувається за рахунок зменшення внутрішньої енергії. Це однаково стосується як ідеального, так і реального газів. Причиною охолодження газу під час вчинення ним зовнішньої роботи є зменшення швидкостей молекул за рахунок їхніх ударів у поршень, що віддаляється, і якому вони передають частину своєї кінетичної енергії. Адіабатичне розширення газів здійснюють у детандерах.

Охолодження під час адіабатичного розширення із виконанням зовнішньої роботи є ефективнішим, ніж при дроселюванні, так як процес адіабатичного розширення в детандері є оборотний, а дроселювання - необоротний. Однак, незважаючи на втрату ефективності під час охолодження і необхідність працювати за високих тисків з використанням великих кількостей газу, метод адіабатичного охолодження дроселюванням є простішим. У ньому не виникає проблеми змащення рухомих частин, що працюють за низьких температур.

Створення високих тисків для зрідження сірководню у лабораторних умовах є складним, так як вимагає відповідного обладнання - компресійної машини, ще й до того виконаної з антикорозійного матеріалу. У лабораторних умовах охолодження та зрідження газів можна досягти застосуванням охолоджуючих сумішей і холодоагентів. Ними, зазвичай, є різні зріджені гази, що знаходяться в стані кипіння. Під час контакту з тілом, що охолоджується, відбувається їхнє інтенсивне випаровування, температура при тому не змінюється аж до повного їх випаровування.

Розглянемо властивості рідкого сірководню. Згідно з [270,271] критичні константи сірководню $t_{кр} = 100,4 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{кр} = 88,9 \text{ атм}$. Залежність тиску (P , атм)

насиченої пари від температури в межах від температури кипіння до критичної (Т, К) описується рівнянням :

$$\lg P = 4,441 - \frac{930,5}{T}. \quad (5.26)$$

Густина (ρ , г/см³) зрідженого сірководню за температур від -82 до -63 °С описується рівнянням :

$$\rho_t = 0,866 - 1,63 \cdot 10^{-3} \cdot t. \quad (5.27)$$

Температура кипіння або возгонки сірководню за різних тисків представлена у табл. 5.6.

Таблиця 5.6 - Температура кипіння або возгонки H₂S за різних тисків [270]

| P, мм рт.ст. | t _{кип} , °C | P, атм. | t _{кип} , °C | P, атм. | t _{кип} , °C |
|--------------|-----------------------|---------|-----------------------|---------|-----------------------|
| 0,1 | -153,6 тв. | 1 | -60,2 | 20 | 25,5 |
| 1 | -134,6 тв. | 2 | -45,9 | 40 | 55,8 |
| 10 | -116,5 тв. | 5 | -22,3 | 50 | 66,7 |
| 100 | -92,4 тв. | 10 | -0,4 | 60 | 76,3 |

Як бачимо, за кімнатної температури і тиску більше 20 атм концентрований (100 %) H₂S буде перебувати в стані рідини. Критична температура сірководню вказує на те, що його зрідження можна легко досягти звичайним охолодженням. За тиску 1 атм його можна зрідити за температури мінус 60,2 °С і менше. Одним з ефективних і доступних холодоагентів є азот, температура кипіння якого -195,75 °С, і тому можна буде легко досягти температури зрідження H₂S.

Аналіз цих залежностей дає змогу використати рідкий сірководень для створення азото-сірководневої суміші за будь-якого тиску. Так, імітат сірководеньвмісного безкисневого газу можна одержувати шляхом змішування або барботажу очищеного стисненого азоту через зріджений сірководень. Додатковим параметром для регулювання складу газової суміші може бути зміна температури зрідженого сірководню.

Для реалізації цього методу нами була розроблена спеціальна конструкція ємності (балону) для одержання й зберігання зрідженого сірководню та спосіб її наповнення, а також запропоновано конструкцію абсорбера барботажного типу для досліджень хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином

під тиском [199]. Допомогу в проектуванні та виготовленні апаратури нам надали спеціалісти ТзОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш Івано-Франківської обл.).

5.4.2. Дослідження хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином у барботажному режимі під тиском.

За тиску 0,1 МПа спочатку було досліджено вплив ступеня насичення розчину сірководнем за різних початкових концентрацій натрію карбонату у поглинальному розчині на процес хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином. Результати представлені у табл. 5.7. Дослідження здійснювали в скляному апараті з аналогічними до абсорбера розмірами [280].

Як показали результати досліджень, із збільшенням ступеня насичення розчину сірководнем ступінь хемосорбції і коефіцієнт масопередачі закономірно знижуються. Так, збільшенням ступеня насичення розчину з $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{поч.}} = 10$ кг/м³ від 1...2 до 38...41% приводить до зменшення коефіцієнта масопередачі від $12,1 \cdot 10^{-6}$ до $10,4 \cdot 10^{-6}$ кг/(м³·с·Па).

Згідно з розробленою моделлю, з підвищенням тиску опір газової фази в апаратах з барботажем шаром повинен збільшуватись, а коефіцієнт масопередачі, відповідно, - зменшуватись. Так як швидкість масообміну в системі H₂S – ХПР лімітується опором як газової, так і рідинної плівки, то позитивний вплив загального тиску буде проявлятися лише із зменшенням частки опору газової фази, порівняно з опором рідинної фази [201]

Так, із збільшенням тиску в 50 разів (від 0,1 до 5 МПа) швидкість абсорбції зростає у ~24 рази, а коефіцієнт масопередачі зменшується тільки у ~2 рази. Основне зменшення коефіцієнта масопередачі відбувається за підвищення тиску від 0,1 до 1 МПа. Так для хінгідронного розчину з початковою концентрацією натрію карбонату 10 кг/м³ за низького ступеня насичення сірководнем і тиску $P = 1$ атм коефіцієнт K дорівнює $12,1 \cdot 10^{-6}$, а за 100 атм – $5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/(м²·с·Па). За низьких ступенів насичення розчину сірководнем опір системи визначається повністю опором газової фази. За подальшого підвищення тиску до 5 МПа коефіцієнт масопередачі зменшується вже не так суттєво.

Таблиця 5.7 – Результати досліджень впливу тиску на коефіцієнт масопередачі та швидкість хемосорбції сірководню ХПР

| № | Тиск $P \cdot 10^{-5}$, Па | Ступінь насичення розчину, α , % | Коефіцієнт масопередачі, $K \cdot 10^6$, моль/($m^2 \cdot c \cdot Pa$) | Швидкість масопередачі, W ($F = 1 m^2$) моль/с | n |
|---|-----------------------------------|---|---|--|------|
| $C(Na_2CO_3)_{\text{поч.}} = 10 \text{ кг/м}^3$ | | | | | |
| 1 | 1 | 1...2 | 12,1 | 1,2 | 0,83 |
| 2 | 10 | | 7,3 | 7,3 | |
| 3 | 50 | | 6,1 | 30,5 | |
| 4 | 100 | | 5,6 | 56,2 | |
| 5 | 1 | 38...41 | 10,4 | 1,0 | 0,86 |
| 6 | 1 | 70...73 | 7,2 | 0,7 | 0,89 |
| 7 | 1 | 85...91 | 5,0 | 0,5 | 0,92 |
| $C(Na_2CO_3)_{\text{поч.}} = 30 \text{ кг/м}^3$ | | | | | |
| 8 | 1 | 0,5...1 | 12,4 | 1,2 | 0,84 |
| 9 | 10 | | 7,0 | 7,0 | |
| 10 | 50 | | 6,3 | 31,5 | |
| 11 | 100 | | 5,7 | 57,5 | |
| 12 | 1 | 36...39 | 11,2 | 1,1 | 0,85 |
| 13 | 1 | 69...72 | 9,7 | 0,97 | 0,87 |
| 14 | 1 | 90...93 | 5,9 | 0,59 | 0,91 |
| $C(Na_2CO_3)_{\text{поч.}} = 50 \text{ кг/м}^3$ | | | | | |
| 15 | 1 | 0,6...1,2 | 12,6 | 1,3 | 0,83 |
| 16 | 10 | | 7,3 | 7,3 | |
| 17 | 50 | | 6,1 | 30,5 | |
| 18 | 100 | | 5,8 | 58,2 | |
| 19 | 1 | 46...49 | 11,4 | 1,1 | 0,83 |
| 20 | 1 | 70...74 | 9,7 | 1,0 | 0,86 |
| 21 | 1 | 88...91 | 5,3 | 0,5 | 0,91 |

Примітка. Об'єм розчину $2,4 \cdot 10^3 \text{ м}^3$.

Відомо [138,281], що на коефіцієнт масопередачі впливають три величини: коефіцієнти масовіддачі в газовій і рідинній фазі та константа фазового розподілу. Перша величина є обернено пропорційна тиску (за рахунок зменшення коефіцієнта дифузії H_2S у газі), а дві інші від тиску не залежать. Однак, за рахунок збільшення рушійної сили процесу відбувається позитивний вплив тиску на швидкість процесу хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином.

Як показують розрахунки, швидкість хемосорбції сірководню W нелінійно

збільшується із зростанням тиску пропорційно P^n , причому $n = 0,82...0,83$. Показник n з рівняння $W_p = W_{abs} \cdot P^n$ розраховували після логарифмування правої та лівої частини цього рівняння за різних тисків, побудови прямих у координатах $\lg W - \lg P$ і лінійної апроксимації точок. Такі залежності характерні для систем з «помірно розчинним» газом, тобто ті, які лімітуються опором як газової, так і рідинної фаз [201].

5.4.3 Дослідження впливу концентрації сірководню й витрати поглинального розчину на ступінь хемосорбції сірководню

Дослідження процесу очищення модельної азото-сірководневої суміші від сірководню виконували на лабораторній установці, схема якої наведена у розділі 2 (рис. 2.3), але замість компресора в ній використано балон з азотом [282]. Крім того, відпрацьований поглинальний розчин після абсорбера через гідрозатвор поступав у окрему ємність. Після кожного дослідження цей розчин регенерували повітрям у цьому ж абсорбері.

Дослідження хемосорбції сірководню здійснювали за таких постійних параметрів: об'ємна витрата газової суміші в абсорбер – $0,75 \times 10^{-4}$ м³/с (4,5 л/хв), склад поглинального розчину, кг/м³: хінгідрон - 5; натрію карбонат - 10, натрію тіосульфат - 200; температура - 293...295К. Змінними параметрами були: витрата поглинального розчину $(0,2...1,2) \times 10^{-6}$ м³/с, концентрація Н₂С в газі – 37,8...226,8 мг/м³. Регенерацію розчину після кожного дослідження здійснювали за питомої витрати повітря 100 м³/м³ розчину, часу регенерації 25 хв, температури 20°С, за яких забезпечувалась повна регенерація ХПР будь-якого ступеня насичення сірководнем. Результати досліджень представлені в табл. 5.8.

Як показали дослідження, зі збільшенням вмісту сірководню ступінь хемосорбції поступово знижується (табл. 5.8). Так, збільшення вмісту сірководню від 0,25 до 1 %об. (254...1013 Па) ступінь хемосорбції зменшився від 78,2 до 53,4%. При цьому коефіцієнт масопередачі зменшується від $2,75 \times 10^{-5}$ до $1,41 \times 10^{-5}$ кг/(м³·с·Па). Одержані залежності повністю корелюються з впливом тиску на процес, так як збільшення парціального тиску сірководню в газі можна

забезпечити і збільшенням тиску газу.

Таблиця 5.8 – Дослідження впливу концентрації сірководню й витрати поглинального розчину на ступінь хемосорбції сірководню

| № | Парціальний тиск H_2S в газі на вході в абсорбер, р, Па | Витрата розчину, $v \cdot 10^6$, m^3/c | Маса абсорбованого H_2S , $m \cdot 10^6$ (кг/с) | Середня рушійна сила, Па | Ступінь хемосорбції, % | Коефіцієнт масопередачі, $K \cdot 10^5$ $кг/(m^3 \cdot c \cdot Па)$ | Швидкість хемосорбції, $W \cdot 10^3$ $кг/(m^3 \cdot c)$ |
|---|---|---|---|--------------------------|------------------------|---|--|
| 1 | 254 | 0,67 | 0,222 | 130,68 | 78,2 | 2,75 | 3,65 |
| 2 | 507 | 0,22 | 0,263 | 377,40 | 46,3 | 1,45 | 4,33 |
| 3 | | 0,43 | 0,328 | 340,15 | 57,7 | 1,58 | 5,39 |
| 4 | | 0,67 | 0,379 | 307,43 | 66,7 | 2,03 | 6,23 |
| 5 | | 0,92 | 0,435 | 270,28 | 76,5 | 2,65 | 7,15 |
| 6 | | 1,17 | 0,449 | 256,75 | 79,0 | 2,88 | 7,38 |
| 7 | 760 | 0,67 | 0,501 | 504,66 | 58,7 | 1,63 | 8,24 |
| 8 | 1013 | 0,67 | 0,608 | 708,97 | 53,4 | 1,41 | 10,00 |
| 9 | 1520 | 0,67 | 0,785 | 1135,06 | 46,0 | 1,14 | 12,91 |

Крім ступеня хемосорбції і коефіцієнта масопередачі, важливим показником процесу є швидкість хемосорбції, під якою розуміємо масу сірководню (кг), що поглинається одиницею об'єму апарату (m^3) за одиницю часу (с), тобто показник, який у підсумку визначає продуктивність та економічність процесу. Швидкість хемосорбції в загальному вигляді можна записати :

$$V = k \cdot P_{H_2S}^n, \quad (5.28)$$

де V - швидкість процесу, $кг/m^3 \cdot c$; k - коефіцієнт швидкості; P_{H_2S} - парціальний тиск H_2S в газі, що поступає в абсорбер, Па; n - показник степеня, умовний (псевдо) порядок процесу.

Прийнявши що за сталої температури k є величиною сталою й не залежить від парціального тиску сірководню в газі, що поступає в абсорбер, значення n , розраховане на основі наших досліджень, становить 0,65...0,75.

Значення показника степеня n можна пов'язати із перебігом хемосорбційного процесу. Якщо в процесі хемосорбції парціальний тиск над абсорбентом відсутній, тоді $n = 1$. За наявності парціального тиску H_2S над поглинальним розчином $n < 1$, і чим більший цей тиск, тим менше значення n . Відсутність парціального тиску над абсорбентом можливе в таких випадках: 1)

витрата поглинального розчину прямує до нескінченності; 2) під час хемосорбції відбувається повне окиснення хемосорбованого H_2S окисненою формою ХОС.

Отримане значення n говорить про те, що одним з методів підвищення швидкості хемосорбції є збільшення витрати поглинального розчину. Збільшення витрати розчину значно впливає на рушійну силу процесу, знижуючи парціальний тиск сірководню над розчином.

Як показали дослідження, збільшення витрати поглинального розчину приводить до збільшення ступеня, коефіцієнта хемосорбції й швидкості процесу (табл. 5.8, № 2-6). Так, збільшення витрати поглинального розчину від $0,22 \cdot 10^6$ до $1,17 \cdot 10^6$ м³/с приводить до збільшення ступеня абсорбції від 46,3 до 79,0%. Межі витрат поглинального розчину, що були досягнуті на лабораторній установці, не дають змоги встановити оптимальне значення цього показника.

5.5 Експериментальні дослідження хемосорбції H_2S в абсорбері ГАКД

5.5.1 Дослідження впливу інтенсивності диспергування поглинального розчину на хемосорбцію сірководню з безкисневих газів

Як було відзначено, дифузійний опір рідинної фази в абсорбері ГАКД визначається величиною і кількістю крапель, що диспергуються. Розмір крапель обернено пропорційний квадрату лінійної швидкості кінців ковша диспергатора, а маса рідини, що диспергується, прямопропорційна кількості диспергаторів та швидкості обертання валу. Оскільки ці величини по-різному впливають на процес очищення, тому умовно лінійну швидкість кінців ковша диспергатора та кількість останніх на одиницю довжини валу об'єднують під терміном – інтенсивність диспергування розчину [283].

Дослідження впливу інтенсивності диспергування поглинального розчину на хемосорбцію сірководню з природного газу здійснювали на лабораторній установці (розділ 2, рис. 2.3), основним апаратом якої був горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами діаметром 0,5 м, довжиною 0,7 м і діаметром диспергаторів 0,2 м. Дослідження виконували за лінійних швидкостей

кінців ковша диспергаторів ($V_{\text{лін}}$), що дорівнювали 6,0; 9,0; 10,0; 12,0; 15,0 м/с і кількості їх на 1 м довжини апарату (S): 1,4; 2,8; 4,3; 5,7 шт/м. Решту параметрів процесу були сталими: температура - 293 К, швидкість руху газу в апараті - $1,05 \cdot 10^{-2}$ м/с; парціальний тиск сірководню в газі на вході - 1520 Па; коефіцієнт надлишку розчину (виражає відношення фактичної витрати розчину до теоретично необхідної згідно з реакцією між Na_2CO_3 і H_2S) $\beta = 2$; концентрація в розчині, кг/м³: Na_2CO_3 - 20, хінгідрону - 5.

Результати досліджень показують (табл. 5.9), що коефіцієнт масопередачі із збільшенням $V_{\text{лін}}$ від 6 до 9 м/с сильно зростає, далі ріст сповільнюється і за $V_{\text{лін}} > 12$ м/с практично не змінюється. Із збільшенням кількості диспергаторів від 1,4 до 2,8 шт/м також коефіцієнт масопередачі сильно зростає, далі зростання сповільнюється, а при збільшенні їх кількості від 4,3 до 5,7 шт/м цей приріст стає незначним. Такий характер отриманих залежностей можна пояснити тим, що за низької лінійної швидкості кінців ковша диспергатора (~6 м/с) утворюються великі краплі й процес хемосорбції сірководню контролюється опором рідинної фази. При зростанні лінійної швидкості розмір крапель різко зменшується, швидкість руху їх зростає, посилюється "ударний ефект" – дроблення крапель від ударів і опір рідинної фази знижується, наближаючись до опору газової фази. За швидкості $V_{\text{лін}} > 12$ м/с дифузійний опір рідинної фази стає незначним і вирішальну роль відіграє опір газової фази.

Одержаний характер залежності коефіцієнта масопередачі від кількості диспергаторів пояснюється, очевидно, тим, що за невеликих віддалей між диспергаторами (менше 0,3 м) проходить "перекривання" крапельних завіс, а це призводить до зменшення рушійної сили процесу.

Аналіз одержаних результатів показує, що однакового значення коефіцієнта масопередачі можна досягти, змінюючи співвідношення між S і $V_{\text{лін}}$. Так, коефіцієнт масопередачі $2,77 \cdot 10^{-7}$ кг/(м³·с·Па) досягається за $S = 2,8$ шт/м і $V_{\text{лін}} = 15$ м/с або $S = 5,7$ шт/м і $V_{\text{лін}} = 6$ м/с.

Критерієм вибору раціональних значень кількості й лінійної швидкості кінців диспергаторів є мінімальна питома витрата енергії на диспергування, що

Таблиця 5.9 - Дослідження впливу інтенсивності диспергування поглинального розчину на кінетику сорбції сірководню з безкисневих газів

| К-сть диспергаторів, шт/м | Лінійна швидкість кінців диспергаторів, м/с | Парціальний тиск H ₂ S в очищеному газі, Па | Рушійна сила хемосорбції, Па | Ступінь хемосорбції, % | Маса хемосорбованого H ₂ S, (кг/с)·10 ⁵ | Коефіцієнт масопередачі, $\frac{\text{кгH}_2\text{S}}{\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}} \cdot 10^7$ | Об'єм диспергованої рідини, м ³ /год | Питома витрата енергії на поглинання H ₂ S, Дж/кг H ₂ S |
|---------------------------|---|--|------------------------------|------------------------|---|--|---|---|
| 1,4 | 6,0 | 730 | 1077 | 52,0 | 2,371 | 1,65 | 1,77 | 0,011 |
| | 9,0 | 591 | 983 | 61,1 | 2,786 | 2,13 | 2,66 | 0,025 |
| | 10,0 | 590 | 982 | 61,3 | 2,790 | 2,14 | 2,95 | 0,032 |
| | 12,0 | 585 | 979 | 61,6 | 2,800 | 2,16 | 3,54 | 0,049 |
| | 15,0 | 579 | 975 | 61,9 | 2,820 | 2,17 | 4,43 | 0,086 |
| 2,8 | 6,0 | 641 | 1018 | 57,8 | 2,636 | 1,95 | 3,54 | 0,016 |
| | 9,0 | 494 | 913 | 67,5 | 3,078 | 2,53 | 5,32 | 0,042 |
| | 10,0 | 471 | 895 | 69,0 | 3,146 | 2,64 | 5,90 | 0,056 |
| | 12,0 | 454 | 882 | 70,1 | 3,196 | 2,72 | 7,08 | 0,083 |
| | 15,0 | 442 | 873 | 70,9 | 3,233 | 2,78 | 8,86 | 0,137 |
| 4,3 | 6,0 | 561 | 962 | 63,1 | 2,877 | 2,25 | 5,31 | 0,020 |
| | 9,0 | 435 | 867 | 71,4 | 3,256 | 2,82 | 7,98 | 0,051 |
| | 10,0 | 415 | 851 | 72,7 | 3,315 | 2,93 | 8,85 | 0,074 |
| | 12,0 | 398 | 837 | 73,8 | 3,365 | 3,02 | 10,62 | 0,110 |
| | 15,0 | 397 | 836 | 73,9 | 3,370 | 3,03 | 13,29 | 0,190 |
| 5,7 | 6,0 | 445 | 875 | 70,7 | 3,224 | 2,77 | 7,08 | 0,027 |
| | 9,0 | 394 | 834 | 74,1 | 3,380 | 3,05 | 10,64 | 0,065 |
| | 10,0 | 377 | 820 | 75,2 | 3,429 | 3,14 | 11,80 | 0,095 |
| | 12,0 | 366 | 810 | 75,9 | 3,461 | 3,21 | 14,16 | 0,139 |
| | 15,0 | 365 | 810 | 76,0 | 3,466 | 3,22 | 17,72 | 0,230 |

виражається відношенням витрати енергії на диспергування розчину до кількості хемосорбованого сірководню.

У джерелах літератури описані залежності витрати енергії на диспергування рідини ковшоподібними диспергаторами [2,144,155] від різних параметрів. Для розрахунку питомої витрати енергії використані результати цих та наших досліджень :

$$N = k \cdot V_{\text{лін}}^{1,8} \cdot G, \quad (5.29)$$

де N – витрата енергії диспергування, кВт; $V_{\text{мін}}$ – лінійна швидкість кінців диспергаторів, м/с; G – кількість рідини, що диспергується за 1 год, м³/год; k – коефіцієнт, що враховує фізичні властивості диспергованої рідини.

Кількість рідини, що диспергується дорівнює:

$$G = k' \cdot V_{\text{лін}}^{0,8} \cdot S \cdot \tau, \quad (5.30)$$

де S – кількість диспергаторів, шт; τ – час, год; k' – коефіцієнт, що враховує розміри диспергатора.

$$N = k'' \cdot V_{\text{лін}}^{2,6} \cdot S \cdot \tau, \quad (5.31)$$

де $k'' = k \times k'$.

Встановлена залежність питомої витрати енергії (N_n) від інтенсивності диспергування, яка описується такою формулою :

$$N_n = 0,122 \cdot V^{2,32} \cdot S^{0,73}. \quad (5.32)$$

Розрахунки показують (табл. 5.9), що за однакової питомої витрати енергії на поглинання H_2S співвідношення S і $V_{\text{лін}}$ може бути різним, а, отже, і різним значення коефіцієнта масопередачі. Він буде більшим для апарату з максимальною кількістю диспергаторів.

Співставлення коефіцієнтів масопередачі (табл. 5.9) та питомих витрат енергії на хемосорбцію показує, що за сталої питомої витрати енергії на хемосорбцію найбільший коефіцієнт масопередачі досягається за високих значень кількості диспергаторів і низьких швидкостей $V_{\text{лін}}$.

На підставі отриманих залежностей і розрахунків впливу інтенсивності диспергування на процес хемосорбції сірководню та виходячи із перспективи

застосування апаратів великого діаметру (3 м і більше), оптимальною можна вважати лінійну швидкість кінців ковша диспергаторів - 12 м/с, а кількість диспергаторів - 4,3 шт/м. Це відповідатиме ~ 30 м³ розчину, який розбризкується в 1 м³ абсорбційного об'єму за 1 год.

Отже, проведені дослідження дали змогу встановити те значення інтенсивності диспергування, за якого дифузійний опір рідинної фази не лімітує процесу хемосорбції сірководню з безкисневого газу в абсорбері ГАКД.

5.5.2. Дослідження впливу швидкості подачі газового потоку на кінетику хемосорбції сірководню з безкисневих газів

Дослідження впливу інтенсивності диспергування розбризування поглинального розчину на кінетику хемосорбції H₂S з безкисневих газів показало, що за лінійної швидкості кінців диспергаторів більше 12 м/с дифузійний опір з боку рідинної фази стає незначним і вирішальну роль відіграє опір газової фази. Внаслідок цього, збільшення швидкості газового потоку повинно привести до зменшення опору з боку газової фази й збільшення коефіцієнта масопередачі.

Дослідження здійснювали на тій же лабораторній установці за лінійних швидкостей газу 0,004; 0,008; 0,015; 0,03; 0,045; 0,06 м/с. Решту параметрів процесу були сталими: парціальний тиск H₂S у газі – 1013 Н/м², лінійна швидкість кінців ковша диспергатора – 12 м/с; кількість диспергаторів на 1 м довжини апарату – 2,8 шт; коефіцієнт надлишку розчину $\beta = 2$; концентрація Na₂CO₃ 20 кг/м³, хінгідрону – 5 кг/м³; температура – 293 К. Результати досліджень представлені в табл. 5.10.

Аналіз результатів досліджень показує, що коефіцієнт масопередачі із збільшенням швидкості газового потоку пропорційно зростає. Це говорить про те, що за високої інтенсивності диспергування ($V_{\text{лін.}} \geq 12$ м/с, $S = 2 \dots 4$ шт/м) процес протікає в дифузійній області й контролюється опором газової фази. Оскільки для цього типу абсорбера збільшення швидкості руху газу здійснюється майже без додаткових енергозатрат, тому швидкість газу в

абсорбері повинна визначатись розміром крапель рідини. Розрахунки показують, що для $V_{\text{лін}} = 12$ м/с швидкість газового потоку повинна складати 1,8...2,0 м/с. За таких умов опір газової фази буде найменшим.

Таблиця 5.10 - Результати досліджень впливу швидкості газового потоку на кінетику хемосорбції сірководню з безкисневих газів

| № з/п | Об'ємна швидкість газового потоку, $(\text{м}^3/\text{с}) \cdot 10^4$ | Лінійна швидкість газового потоку, $(\text{м}/\text{с}) \cdot 10^3$ | Парціальний тиск H_2S у газі, Па | | Ступінь хемосорбції, α , % | Маса хемосорбованого H_2S , $(\text{кг}/\text{с}) \cdot 10^5$ | Коефіцієнт масопередачі, $\frac{\text{К} \cdot 10^7, \text{ кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$ |
|-------|---|---|--|-------|-----------------------------------|---|--|
| | | | Вхід | Вихід | | | |
| 1 | 7,32 | 4,0 | 1013,0 | 70,9 | 93,0 | 2,07 | 3,20 |
| 2 | 14,64 | 8,0 | | 83,1 | 91,8 | 2,04 | 4,29 |
| 3 | 27,45 | 15,0 | | 121,6 | 88,0 | 3,67 | 6,82 |
| 4 | 54,90 | 30,0 | | 217,8 | 78,5 | 6,55 | 9,89 |
| 5 | 82,35 | 45,0 | | 282,6 | 72,1 | 9,02 | 12,32 |
| 6 | 109,8 | 60,0 | | 306,0 | 69,8 | 11,65 | 15,40 |

Отже, проведені дослідження дали змогу встановити таке значення швидкості газового потоку, за якого дифузійний опір газової фази є мінімальний. Математична обробка результатів досліджень впливу лінійної швидкості газового потоку (W , м/с) на хемосорбцію H_2S дала змогу вивести такі залежності:

$$\alpha = 0,3875 - 0,25 \cdot \lg W, \quad (5.33)$$

$$\lg K = \lg a + b \cdot \lg W, \quad (5.34)$$

$$K = 7,75 \cdot 10^{-6} \cdot W^{0,58}, \quad (5.35)$$

де α – ступінь хемосорбції сірководню, ч.о.; K – коефіцієнт масопередачі, кг $\text{H}_2\text{S}/(\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$.

Рівняння (5.33) і (5.35) справедливі для таких параметрів процесу хемосорбції: $V_{\text{лін}} = 12$ м/с, $S = 2,8$ шт/м, $W = 0,004 \dots 1,0$ м/с.

Порівняння одержаних результатів досліджень хемосорбції сірководню у абсорбері ГАКД з результатами хемосорбції гідрокінонних розчинів [112] показують, що ступені й коефіцієнти абсорбції є одного порядку та відрізняються незначно.

Одержані результати можна пояснити так. Згідно з відомим виразом [138]

$$W_{\text{abs}} = K \cdot F \cdot \Delta P \quad (5.36)$$

на швидкість хемосорбції сірководню W_{abs} впливає коефіцієнт масопередачі K , поверхня розділу фаз F і рушійна сила процесу ΔP . На коефіцієнт масопередачі через коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі впливають властивості поглинального розчину, а фізико-хімічні властивості хінгідронних розчинів, а саме в'язкість і густина (розділ 3), лише незначно відрізняються від властивостей гідрохінонних розчинів [112]. Рушійна сила хемосорбційного процесу буде залежати від швидкості окиснення сірководню в розчині. Як показано в [116], окиснення сірководню за відсутності кисню (тобто без хінонообороту) за невисоких витрат поглинального розчину ($\beta = 2$) в абсорбері відбувається тільки на 8...12 %. Тобто як для гідрохінонного, так і для хінгідронного розчину значення рушійної сили буде, в основному, визначатись умовами рівноваги за рівнянням 5.24.

5.6 Дослідження впливу компонентів безкисневих газів на хемосорбцію сірководню хінгідронним поглинальним розчином у двох типах абсорберів

Як було показано в розділі 1, у різних промислових сірководневмісних є різні компоненти органічної й неорганічної природи у різних концентраціях. Аналіз складу цих газів (природний газ, нафтовий газ, гази нафтопереробки і нафтохімії тощо) показує, що поряд з основними компонентами – метаном, етаном, пропаном (насичені вуглеводні) - вони містять різні кількості карбону(IV) оксиду, азоту, а також ненасичених вуглеводнів [2,8]. Серед перелічених речовин N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 є інертними по відношенню до хінгідрону, а ненасичені вуглеводні можуть окиснюватись хінгідронним окисником чи киснем і впливати на кінетику окиснення сірководню в поглинальному розчині. Порівняння за складом різних безкисневих газів показує (розділ 1), що основна кількість «важчих» компонентів (фракцій C_3 і більше) є у газах нафтопереробних і нафтохімічних підприємств.

Раніше було досліджено вплив карбону(IV) оксиду на хемосорбцію

кисневмісних газів [112,116]. Було показано, що поряд з абсорбцією сірководню проходить поглинання CO_2 із газової фази содовим розчином. Відомо [10], що швидкість абсорбції H_2S із газу значно більша, ніж швидкість абсорбції CO_2 із газу. Це добре узгоджується із механізмом гідратації CO_2 водним розчином, а саме повільним переходом гідратованих молекул CO_2 у H_2CO_3 . Абсорбція CO_2 із газу приводить до часткової бікарбонізації поглинального розчину і необхідності його декарбонізації. Останній процес, як відомо [116], здійснюється з достатньою швидкістю за невисоких температур (303...333 К), однак для цього процесу потрібно застосовувати окремий апарат – декарбонізатор і вищі (ніж для регенерації) витрати повітря.

Для встановлення впливу насичених і ненасичених вуглеводнів - складових безкисневих газів - на процес очищення їх від сірководню здійснювали дослідження на лабораторних та укрупнених установках з використанням як модельних, так і реальних (промислових) газових сумішей. Порівнюючи результати досліджень з використанням компонента й без нього, доходили до висновку про вплив того чи іншого компонента на процеси хемосорбції сірководню чи регенерації розчину.

Вплив різних вуглеводневих складових на процес очищення газів від сірководню хінгидронним методом вивчали у 2 етапи. На першому етапі досліджували їхній вплив на хемосорбцію сірководню з газів, тобто можливу зміну показників хемосорбції за рахунок зміни властивостей ХПР. На другому етапі досліджували вплив вуглеводнів на кінетику окиснення хемосорбованого H_2S за рахунок їх можливої взаємодії з ХОС під час регенерації ХПР. Результати досліджень за другим етапом представлені у розділі 6 [284-288].

Дослідження впливу деяких вуглеводнів – продуктів НПЗ (бензин А-80 і гас КО-20) - на хемосорбцію с H_2S з газів здійснювали на укрупненій лабораторній установці з абсорбером ГАКД (рис. 2.3). Для приготування газової суміші використовували природний газ і H_2S , одержаний розкладом розчину Na_2S 20%-м розчином H_2SO_4 . Потрібну концентрацію пари вуглеводнів в газі забезпечували диспергуванням частини природного газу через шар рідкого

вуглеводню за різних температур. За різницею маси диспергатора з вуглеводнем до і після досліду визначали його кількість, що переходила в газ.

Дослідження здійснювали за таких постійних параметрів: об'ємна витрата природного газу – $1,67 \cdot 10^{-3}$ м³/с; концентрація H₂S в газі – 1% об.; склад поглинального розчину, кг/м³: Na₂CO₃ 10, хінгідрону 5 і Na₂S₂O₃ 200; кількість ковшоподібних диспергаторів – 2; лінійна швидкість обертання кінців диспергаторів – 10 м/с; витрата поглинального розчину – $1,6 \cdot 10^{-5}$ м³/с. Змінними чинниками були концентрація вуглеводнів в газі - 0...0,1 кг/м³, температура газу та поглинального розчину, що подавали на очищення. Після процесу хемосорбції H₂S з газу ХПР подавали на регенерацію. Процес регенерації здійснювали за допомогою кисню повітря у вищезгаданому абсорбері за таких параметрів: час регенерації - 60 с; об'єм розчину - $8 \cdot 10^{-3}$ м³; витрата повітря - $1,67 \cdot 10^{-3}$ м³/с; температура - 303 К; кількість ковшоподібних диспергаторів – 2 шт.; лінійна швидкість обертання кінців диспергаторів – 10 м/с.

Як показують результати досліджень (табл. 5.11), пари гасу КО-20 (в основному, насичені вуглеводні) і бензину А-80 (суміш ароматичних, нафтоєвих, парафінових вуглеводнів) не впливають на ступінь хемосорбції H₂S та коефіцієнт масопередачі. Показники хемосорбції не відрізняються від величин, одержаних за цих же умов без додавання вуглеводнів. Тобто досліджувані компоненти не змінюють властивостей ХПР, не розчиняють олігомеризований хінгідрон і не вступають з ним у хімічну взаємодію.

Разом з тим, як показали дослідження, наявність парів гасу має вплив на процес одержання сірки під час очищення безкисневих газів від сірководню. Так, за умови конденсації парів гасу під час хемосорбції сірководню (температура хемосорбції сірководню нижча від температури газу), вони сорбуються дрібнодисперсною сіркою (досліди №№ 8-12), що ускладнює її подальшу переробку в товарні види. За умов процесу хемосорбції, що виключають конденсацію парів гасу (температура хемосорбції є вищою від температури газу, що поступає на очищення; дослід № 13), сірка мало коксується, промивається і практично не має запаху гасу.

Таблиця 5.11 - Результати досліджень впливу парів гасу та бензину на швидкість хемосорбції сірководню з безкисневих газів

| № з/п | Концентрація вуглеводню, г/м ³ | Температура, К | | | Хемосорбції | Ступінь абсорбції H ₂ S, % | Швидкість окиснення сірководню, (кг/(м ³ ·с))·10 ⁴ | Примітка |
|--------|---|----------------|--------|-----|-------------|---------------------------------------|--|----------|
| | | На вході | | Газ | | | | |
| | | Газ | Розчин | | | | | |
| Бензин | | | | | | | | |
| 1 | 0 | 295 | 293 | 293 | 92,8 | 11,4 | Сірка добре промивається, не забарвлена, не має запаху | |
| 2 | 13,2 | 296 | 293 | 294 | 91,3 | 11,1 | | |
| 3 | 19,5 | 298 | 293 | 294 | 92,1 | 11,2 | | |
| 4 | 42,7 | 300 | 293 | 294 | 91,8 | 11,8 | | |
| 5 | 60,1 | 301 | 293 | 295 | 92,2 | 11,3 | | |
| 6 | 83,6 | 305 | 292 | 294 | 91,9 | 11,3 | | |
| 7 | 105,1 | 310 | 292 | 294 | 92,5 | 11,0 | | |
| Гас | | | | | | | | |
| 8 | 17,3 | 302 | 292 | 293 | 91,8 | 11,2 | 1* | |
| 9 | 43,5 | 310 | 292 | 294 | 91,5 | 11,0 | 2* | |
| 10 | 61,6 | 312 | 292 | 295 | 90,9 | 11,2 | 3* | |
| 11 | 80,4 | 312 | 293 | 295 | 91,4 | 11,3 | 4* | |
| 12 | 96,7 | 313 | 292 | 294 | 91,2 | 11,1 | 5* | |
| 13 | 98,4 | 313 | 315 | 315 | 92,4 | 11,2 | 6* | |

Примітки. 1* - сірка не комкується, промивається, має легкий запах гасу, 2* - сірка комкується, гірше промивається, має запах гасу, 3* - сірка комкується, погано промивається, пахне керосином, 4* - сірка у вигляді комків, погано промивається, сильний запах гасу, 5* - сірка скомкована, дуже погано промивається, сильний запах гасу, на розчині після хемосорбції є плівка гасу, 6* - сірка не комкується, промивається, має легкий запах гасу.

Після проведення досліджень, у повітрі після регенератора завжди ідентифікувались пари вуглеводнів. Досліджувані сполуки є низькокиплячими речовинами (температура кипіння – 300...350 К), тому в промислових процесах регенерації поглинального розчину повітрям, перейдуть у газову фазу (частково в окисненому стані) і разом з повітрям будуть викинуті в атмосферу. Це є неприпустимо з точки зору екології. Тому під час організації процесів очищення промислових вуглеводневих газів від сірководню хінгидронним методом потрібно передбачити можливу конденсацію вуглеводнів у ХПР на стадії

хемосорбції й віддування їх в газову фазу на стадії регенерації. Для запобігання цьому потрібно попередньо очищати гази від вказаних сполук або здійснювати хемосорбцію H_2S за підвищених температур.

Для вивчення впливу вуглеводневих компонентів газів нафтохімічних підприємств на хемосорбцію сірководню проводили порівняння показників хемосорбції сірководню з азотосірководневої суміші з добавками і без добавок певних вуглеводнів або їх суміші. Як добавки використовували окремі фракції, одержані фракціонуванням піролізного газу поліолефінового виробництва ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш Івано-Франківської обл.), а саме фракцію C_3 (основний компонент - пропілен 99,8%), C_4 (ізо-бутилен 21,28%, 1,3-бутандієн 52,25%, н-бутилен 8,65%, сума ацетиленових 1,26% об.) і C_5 [268]. Після проведення досліджень з впливу окремих фракцій одержані результати перевірили з використанням промислового піролізного газу (табл. 5.12) [289].

Таблиця 5.12 – Усереднений склад піролізного газу ТзОВ «Карпатнафтохім»

| | | | | | | | | |
|--------------|---------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Компонент | H_2 | CH_4 | C_2H_6 | C_2H_4 | C_2H_2 | C_3H_8 | C_3H_6 | C_3H_4 |
| Вміст, % об. | 14,5 | 30,4 | 5,2 | 29,8 | 0,8 | 0,4 | 8,9 | 0,1 |
| Компонент | C_4H_{10} | C_4H_8 | C_4H_6 | H_2O | CO | CO_2 | H_2S | сума C_5 |
| Вміст, % об. | 0,1 | 0,9 | 3,5 | 0,47 | 0,06 | <0,01 | 0,13 | 4,8 |

Роботи здійснювали на установці з барботажним абсорбером і за методиками, описаними раніше (рис. 2.5). Дослідження здійснювали за таких постійних параметрів: об'ємна витрата азото-сірководневої газової суміші в абсорбер – $0,75 \times 10^{-4}$ м³/с, склад поглинального розчину, кг/м³: хінгідрону 5; Na_2CO_3 10, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 200, температура - 293...308 К, витрата поглинального розчину - $0,6 \times 10^{-6}$ м³/с, концентрація H_2S в газі - 100 мг/м³. Після проведення хемосорбції сірководню ХПР регенерували на цій же установці повітрям.

Як показали дослідження, введення окремих домішок фракцій C_3 , C_4 , C_5 і в азото-сірководневу газову суміш, а також використання промислового піролізного газу разом з підвищенням температури в межах 298...308К не змінює показників процесу очищення. Одержані дані досліджень очищення

промислового пірогазу повністю відтворюють картину очищення азото-сірководневої газової суміші хінгідронним поглинальним розчином.

5.7 Висновки до розділу

1. Розрахунки за критеріальними рівняннями для абсорбції сірководню у диспергуючому абсорбері і в апараті з суцільним барботажем показали, що в першому апараті опір масовіддачі з боку рідинної фази є більшим від опору газової у $(0,9...1,5) \times 10^2$ рази, а в другому - опір з боку рідинної фази в 14...21 разів менший від опору газової.
2. За рахунок наявності інертних інгредієнтів у ХПР, парціальний тиск H_2S над таким розчином є більшим, порівняно з чистим содовим розчином. Із збільшенням ступеня насичення поглинального розчину сірководнем парціальний тиск H_2S над ним зростає. Однак за високих концентрацій Na_2CO_3 у хінгідронному розчині таке збільшення парціального тиску стає несуттєвим.
3. Для забезпечення нормативних показників очищення газів у хінгідронній технології запропоновано використовувати двостадійне очищення, де на першій стадії основне очищення здійснювати регенованими ХПР, а для доочищення газів використовувати свіжий поглинальний розчин. Введення свіжого ХПР забезпечує, крім того, баланс інгредієнтів у циркуляційній системі, які втрачаються на стадії відділення одержаної сірки.
4. Розроблена математична модель враховує вплив тиску, ступеня насичення розчину H_2S і початкову концентрацію Na_2CO_3 . Розрахунки показують, що із збільшенням ступеня насичення розчину сірководнем від 1,56% до 91,35% відбувається зменшення коефіцієнта масовіддачі від $1,24 \cdot 10^{-5}$ до $0,52 \cdot 10^{-5}$ $m^2 \cdot s \cdot Pa / mоль$, тобто майже у 2,4 рази. Із збільшенням тиску газу зменшуються коефіцієнти масовіддачі з боку газової фази незалежно від початкової концентрації Na_2CO_3 у хінгідронному розчині. Співвідношення опорів $(1/\beta_r)/(m/\beta_p)$ із збільшенням тиску від 0,1 до 10 МПа зростає більше ніж у 2 рази. Однак з підвищенням ступеня насичення розчину H_2S зростає опір з боку

рідинної фази й частки газового та рідинного опорів стають майже рівними.

5. Результати експериментальних досліджень показали, що із підвищенням тиску швидкість хемосорбції зростає пропорційно $P^{0,82...0,83}$, а коефіцієнт масопередачі дещо зменшується. Так для хінгдронного розчину з початковою концентрацією натрію карбонату 10 кг/м^3 за низького ступеня насичення сірководнем і тиску $P = 1 \text{ атм}$ коефіцієнт K дорівнює $12,1 \cdot 10^{-6}$, а за 100 атм – $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па)}$. Такі залежності характерні для систем з «помірно розчинним» газом, тобто ті, які лімітуються опором з боку обох фаз.
6. У барботажних апаратах зі збільшенням вмісту сірководню в газах ступінь хемосорбції поступово знижується, а збільшення витрати поглинального розчину приводить до збільшення ступеня, коефіцієнта хемосорбції й швидкості процесу. Так, збільшення витрати ХПР від $0,22 \cdot 10^6$ до $1,17 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{с}$ приводить до збільшення ступеня абсорбції від 46,3 до 79,0%.
7. За високої інтенсивності диспергування ($V_{\text{лін.}} \geq 12 \text{ м/с}$, $S = 2...4 \text{ шт/м}$) у абсорберах ГАКД $V_{\text{лін.}} > 12 \text{ м/с}$ дифузійний опір з боку рідинної фази стає незначним і вирішальну роль відіграє опір газової фази. Тому із збільшенням швидкості газового потоку коефіцієнт масопередачі пропорційно зростає. За такої інтенсивності диспергування швидкість газового потоку повинна сягати $1,8...2,0 \text{ м/с}$. За таких умов опір газової фази буде найменшим.
8. Вуглеводневі гази нафтопереробки і нафтохімії є багатоконпонентними. Як насичені, так і ненасичені вуглеводні не впливають на процес сіркоочищення газів і властивості ХОС. Для запобігання забрудненню доквілля та сірки в промислових процесах потрібно застосовувати попереднє очищення газів від вуглеводнів або проведення хемосорбції за підвищених температур $308...313 \text{ К}$ для запобігання конденсації парів вуглеводнів.

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях [1, 8, 10, 13, 16, 25, 26, 31, 44, 49, 64, 66, 69].

РОЗДІЛ 6

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ ХІНГІДРОННОГО ПОГЛИНАЛЬНОГО РОЗЧИНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ

Як вже вказувалось, технологічна схема очищення безкисневих газів від сірководню хінгідронним методом повинна містити два основних апарати – абсорбер і регенератор. В абсорбері протікають реакції хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином, а ось окиснення хемосорбованого H_2S окисною (хіноною, $\{Q\}$) формою системи ХОС, в основному, відбувається в регенераторі. Там же відбувається процес регенерації системи ХОС у відновній (гідрохіноній, $\{Q\}H_2$) формі повітрям. Регенована система ХОС у розчині знову взаємодіє з гідрогенсульфід-іоном. Так здійснюється хінонооберт:



Сумування цих рівнянь показує, що система ХОС виконує роль окисника-каталізатора - носія кисню до сірководню :



Проведені нами розрахунки за реакціями (6.1) і (6.2) показують, що у поглинальному розчині з вмістом $10...20 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ і 5 кг/м^3 хінгідрону еквівалентна концентрація хемосорбованого сірководню у $7...14$ разів більша від еквівалентної концентрації олігомерів хінгідрону. Тобто ступінь окиснення хемосорбованого сірководню в абсорбері не перевищує $7,5...15\%$ і в регенератор поступає розчин, що містить відновну форму ХОС і основну частину ($85...92,5\%$) хемосорбованого сірководню.

У регенераторі перебігають два основні процеси: абсорбція кисню повітря хінгідронним поглинальним розчином і окиснення відновної форми олігомерів абсорбованим киснем, тобто відбувається хемосорбція кисню. Як було показано в розділі 3, масообмінним апаратом, який найкраще відповідає фізико-хімічним основам процесу хемосорбції кисню з повітря хінгідронним поглинальним розчином, є диспергуючий і тому для процесу було рекомендовано абсорбер

ГАКД, який себе добре зарекомендував у процесах очищення кисневмісних (вентиляційних) газів від H_2S хінгидронним методом. Однак у багатьох промислових рідинно-фазних окисних методах для регенерації поглинальних розчинів, як правило, використовують абсорбери з суцільним барботажем шаром, де поєднують процеси хемосорбції O_2 з повітря з флотацією сірки [43,290,291]. Ефективність використання такого типу апаратів для хінгидронного методу не встановлена. Тому виникла необхідність проведення досліджень хемосорбції O_2 хінгидронним поглинальним розчином і у цьому типі масообмінної апаратури.

6.1 Дослідження хемосорбції кисню під час регенерації хінгидронного поглинального розчину в апаратах з суцільним барботажем шаром

Метою досліджень було визначення коефіцієнта прискорення абсорбції кисню хінгидронним поглинальним розчином та константи швидкості реакції між розчиненим киснем і олігомерами хінгидрону (ХОС у відновній формі) в умовах хемосорбції кисню повітря в апаратах з суцільним барботажем шаром.

6.1.1 Математична модель процесу

Опис процесу хемосорбції кисню хінгидронним поглинальним розчином, який насичений сірководнем, потребує розв'язку рівнянь дифузійного переносу розчиненого кисню, дифузійного переносу олігомерів хінгидрону, а також хімічної кінетики реакції (6.2). Для опису хемосорбції кисню поглинальним розчином користувались двоплівковою моделлю [136-138].

Для розрахунку коефіцієнта прискорення абсорбції χ використовують значення коефіцієнтів масовіддачі з боку рідинної фази в хемосорбційному ($\beta_p^{\text{хем}}$) й абсорбційному ($\beta_p^{\text{фіз}}$) процесах.

Коефіцієнти масовіддачі з боку рідинної фази, разом з коефіцієнтами масовіддачі з боку газової фази, пов'язані з швидкістю сорбції газів згідно з основним рівнянням масопередачі [138]:

$$\frac{dN_{O_2}}{d\tau} = \frac{1}{(1/\beta_r') + (m_{pc}/\beta_p)} \cdot F \cdot \Delta P, \quad (6.4)$$

де N_{O_2} – кількість сорбованого кисню, моль; τ – час, с; β_r' – коефіцієнт масовіддачі з боку газової фази, моль/(м²·с·Па); β_p – коефіцієнт масовіддачі з боку рідинної фази, м/с; m_{pc} – константа фазової рівноваги, м³·Па/моль; $1/\beta_r'$ і m_{pc}/β_p – опори масопередачі з боку газової і рідинної фаз, м²·с·Па/моль; ΔP – рушійна сила процесу, Па; F – поверхня масопередачі, м².

Для оцінки співвідношення опорів, які створюють газова й рідинна фази, нами здійснено теоретичні розрахунки коефіцієнтів масовіддачі з боку обох фаз за критеріальними рівняннями. Для розрахунку коефіцієнта масовіддачі в газовій фазі (β_r , м/с) під час абсорбції із одиничної бульбашки в барботажних апаратах запропоновані такі рівняння [138]:

$$Sh_r = \frac{\beta_r \cdot d_6}{D_r} = \frac{1}{6 \cdot Fo_r'} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-4\pi^2 \cdot Fo_r') \right], \quad (6.5)$$

$$D_r = D_{273} \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{1,75}, \quad (6.6)$$

$$Fo_r' = \frac{D_r \cdot \tau}{d_6^2} = \frac{D_r}{w_6 \cdot d_6}, \quad (6.7)$$

$$\tau = \frac{d_6}{w_6}, \quad (6.8)$$

$$w_6 = 1,5 \left(\frac{\sigma \cdot g \cdot \Delta \rho}{\rho_p^2} \right)^{0,25}, \quad (6.9)$$

де Sh_r – критерій Шервуда для газової фази; Fo_r' – критерій Фур'є для газової фази; d_6 – діаметр бульбашки, м; D_r – коефіцієнт молекулярної дифузії кисню в повітрі за температури дослідження, м²/с; D_{273} – коефіцієнт молекулярної дифузії O₂ у повітрі (273 К і 0,1МПа), $D_{273} = 0,178 \cdot 10^{-4}$ м²/с [138]; τ – час контакту, с; w_6 – швидкість спливання бульбашок, м/с; σ – поверхневий натяг води на границі з повітрям, Н/м; g – прискорення вільного падіння, м²/с; $\Delta \rho = \rho_p - \rho_r$; ρ_p і ρ_r – густини води і повітря, кг/м³.

Для розрахунку коефіцієнта масовіддачі у рідинній фазі (β_p , м/с) запропоновані такі рівняння [138]:

$$Sh_p = \frac{\beta_p \cdot d_6}{D_p} = \frac{1,13}{\sqrt{Fo_p'}}, \quad (6.10)$$

$$D_p = \frac{14 \cdot 10^{-9}}{V_{O_2}^{0,6} \cdot \mu_{H_2O}^{1,1}}, \quad (6.11)$$

де Sh_p – критерій Шевруда для газової фази; Fo_p – критерій Фур'є для рідинної фази (розраховується аналогічно до рівняння (6.7) для газової фази), D_p – коефіцієнт молекулярної дифузії кисню у воді, m^2/s ; V_{O_2} – мольний об'єм O_2 у рідкому стані за нормальної температури кипіння, $V_{O_2} = 25,6 \text{ см}^3/\text{моль}$; μ_{H_2O} – динамічна в'язкість води, $\text{мПа} \cdot \text{с}$.

Газовміст розчину (Γ , част.од.) розраховували за формулою:

$$\Gamma = \frac{n \cdot \pi \cdot d_b^3}{6 \cdot V_p}, \quad (6.12)$$

де n – кількість бульбашок повітря в об'ємі рідини; V_p – об'єм рідини, m^3 .

Перерахунок розмірностей величин здійснювали за рівняннями [138]:

$$\beta'_\Gamma = \frac{\beta_\Gamma}{RT}, \quad (6.13)$$

$$m_{pC} = m_{px} \frac{M_p}{\rho_p}, \quad (6.14)$$

де R – універсальна газова стала, $R=8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – температура, К ; m_{px} – константа фазової рівноваги, $m_{px} = 37900 \cdot 10^2 \text{ кПа}$ [138]; M_p – молярна маса розчину, $\text{кг}/\text{кмоль}$; ρ_p – густина розчину, $\text{кг}/\text{м}^3$.

6.1.2 Дослідження кінетичних параметрів сорбції кисню хінгідронним поглинальним розчином

За розробленою моделлю спочатку було розраховано коефіцієнти масовіддачі газової та рідинної фаз процесу сорбції кисню повітря карбонатним розчином залежно від розміру газових бульбашок. Результати розрахунків наведені у табл. 6.1.

Встановлено, що у бульбашковому режимі в апараті з суцільним барботажем шаром за низького газовмісту опір масовіддачі з боку рідинної фази у $(1,9 \dots 2,7) \cdot 10^3$ разів більший від опору газової фази. Подібні результати було одержано під час досліджень абсорбції кисню водою із одиничної бульбашки повітря в апараті з суцільним барботажем шаром [200].

Таблиця 6.1 - Результати розрахунків за критеріальними рівняннями коефіцієнтів масовіддачі для різних діаметрів бульбашок та їх кількості у содовому розчині*

| Діаметр бульбашок, $d_b \cdot 10^3$, м | Кількість бульбашок, n , шт. | Газовміст, Γ , част.од. | Коефіцієнт масовіддачі з боку | | Опір з боку фази | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|----------------------------|--|---|
| | | | газової фази | | рідинної фази | газової | рідинної |
| | | | β_r , м/с | $\beta'_r \cdot 10^5$, моль/($m^2 \cdot c \cdot Pa$) | $\beta_p \cdot 10^3$, м/с | $(1/\beta_r) \cdot 10^{-5}$, $m^2 \cdot c \cdot Pa / \text{моль}$ | $(m_{pc}/\beta_p) \cdot 10^{-8}$, $m^2 \cdot c \cdot Pa / \text{моль}$ |
| 2 | 5 | $1,75 \cdot 10^{-5}$ | 3,586 | 1,488 | 5,365 | 0,672 | 1,269 |
| | 15 | $5,23 \cdot 10^{-5}$ | | | | | |
| | 50 | $1,75 \cdot 10^{-4}$ | | | | | |
| 4 | 5 | $1,39 \cdot 10^{-4}$ | 2,966 | 1,231 | 3,794 | 0,812 | 1,795 |
| | 15 | $4,19 \cdot 10^{-4}$ | | | | | |
| | 50 | $1,39 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
| 6 | 5 | $4,71 \cdot 10^{-4}$ | 2,624 | 1,089 | 3,097 | 0,918 | 2,199 |
| | 15 | $1,41 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
| | 50 | $4,71 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
| 10 | 5 | $2,18 \cdot 10^{-3}$ | 2,278 | 0,945 | 2,399 | 1,058 | 2,838 |
| | 15 | $0,65 \cdot 10^{-2}$ | | | | | |
| | 50 | $2,18 \cdot 10^{-2}$ | | | | | |

Примітка. * - Розрахунки здійснені за таких сталих параметрів: температура – 17 °С; об'єм розчину – $1,2 \cdot 10^{-3}$ м³; висоти стовпа розчину – 1,0 м; концентрація розчину - 10 кг/м³ Na₂CO₃.

Також із зменшенням діаметра бульбашок коефіцієнти масовіддачі з боку газової й рідинної фаз зростають. Однак зростання β_p є різкішим. Так, із зменшенням діаметра бульбашок від 0,006 м до 0,002 м β_g зростає в 1,37 раза, а β_p - в 1,73 раза.

У такому випадку коефіцієнт масопередачі кисню з газової в рідинну фазу визначається коефіцієнтом масовіддачі з боку рідинної фази й опором газової фази $1/\beta_g$ у рівнянні (6.4) можна знехтувати:

$$\frac{dN_{O_2}}{d\tau} = \frac{\beta_p}{m_{pC}} \cdot F \cdot \Delta P. \quad (6.15)$$

Так як дослідження абсорбції й хемосорбції O_2 здійснювали в бульбашково-струменевому режимі, то це не давало змоги точно визначити розмір бульбашок і їхню кількість та, в цілому, поверхню контакту фаз. Тому для досягнення поставленої мети здійснювали дослідження хемосорбційного та абсорбційного процесів за однакової (той же апарат, однакові витрати повітря, температура, об'єми розчинів, концентрація соди тощо) поверхні контакту фаз. І в дослідженнях експериментально визначали добуток коефіцієнта масовіддачі з боку рідинної фази ($\beta_p^{\text{фіз}}$ чи $\beta_p^{\text{хем}}$) на поверхню контакту фаз (F). Відношення цих добутоків показує величину коефіцієнта прискорення абсорбції χ [138]:

$$\chi = \frac{\beta_p^{\text{хем}} \cdot F_i}{\beta_p^{\text{фіз}} \cdot F_i} = \frac{\beta_p^{\text{хем}}}{\beta_p^{\text{фіз}}}. \quad (6.16)$$

Рушійну силу абсорбції кисню на вході у колону ($\Delta P_{\text{вх}}$) розраховували як різницю між парціальним тиском кисню в повітрі та середнім рівноважним тиском кисню над розчином за час експерименту. Рушійну силу абсорбції O_2 на виході з колони ($\Delta P_{\text{вих}}$) розраховували як різницю між парціальним тиском кисню у повітрі після колони та середнім рівноважним парціальним тиском кисню над розчином за час експерименту. Середній рівноважний парціальний тиск кисню в повітрі над розчином приймали як для води. Парціальний тиск кисню у повітрі на виході з колони розраховували як різницю між парціальним тиском кисню у повітрі і тим парціальним тиском, який зменшувався за рахунок абсорбції кисню.

Пошукові дослідження хінгідронного розчину, який містить сірководень (у межах досліджуваних концентрацій), показали, що в такому розчині кисень

відсутній. Тому рушійна сила хемосорбції кисню на вході в колону ($\Delta P_{\text{ВХ}}^{\text{хем}}$) дорівнює парціальному тиску кисню в повітрі, а рушійна сила на виході з колони ($\Delta P_{\text{ВИХ}}^{\text{хем}}$) - різниці між парціальним тиском кисню в повітрі і тим парціальним тиском, який зменшувався за рахунок хемосорбції кисню. Середню рушійну силу процесу абсорбції ΔP чи хемосорбції $\Delta P_{\text{хем}}$ визначали як середнє арифметичне між рушійними силами на вході й виході, оскільки ці величини різняться між собою не більше ніж 1,2 раза. Кількість хемосорбованого кисню розраховували за кількістю окисненого хемосорбованого сірководню.

Результати досліджень та розрахунків абсорбції кисню повітря содовим розчином представлені у табл. 6.2. Дослідження показали, що із збільшенням витрати повітря добуток коефіцієнта масовіддачі з боку рідинної фази й поверхні бульбашок $\beta_p \cdot F_i$ зростає незначно. Так, із збільшенням витрати повітря у 2 рази (з $0,78 \cdot 10^{-6}$ до $1,56 \cdot 10^{-6}$ м³/с) добуток $\beta_p \cdot F_i$ зріс з $2,285 \cdot 10^{-7}$ до $2,815 \cdot 10^{-7}$ (м/с)·м², тобто тільки в 1,23 раза. Це, очевидно, пов'язано з тим, що збільшення витрати повітря (газовмісту) сприяє коалесценції бульбашок, зростанню частки струменевого режиму барботажу й зменшенню фактичної поверхні масопередачі.

Важливим показником процесу абсорбції є ступінь абсорбції та кількість абсорбованого кисню. Як показали дослідження, ступінь абсорбції O₂ є низькою і становить менше 0,8%. Зростає ступінь абсорбції кисню зі зменшенням витрати повітря (газовмісту). Так, за витрати повітря $0,78 \cdot 10^{-6}$ м³/с ступінь абсорбції кисню становить 0,79%, а за витрати $1,56 \cdot 10^{-6}$ м³/с – тільки 0,47%. Низький ступінь абсорбції кисню пояснюється, очевидно, великим опором масовіддачі з боку рідинної фази й незначною висотою барботажу (0,25 м), а із збільшенням газовмісту має місце, як вже вказувалось, коалесценція бульбашок. Кількість абсорбованого кисню із збільшенням витрати повітря зростає незначно.

Результати досліджень і розрахунків хемосорбції кисню повітря хінгідронним поглинальним розчином показали (табл. 6.3), що добуток коефіцієнта масовіддачі з боку рідинної фази й поверхні бульбашок із збільшенням витрати повітря, як і в процесі абсорбції, зростає незначно.

Таблиця 6.2 - Результати досліджень впливу витрати повітря на процес абсорбції кисню содовим розчином

| № з/п | Витрата повітря, $V_{\text{пов}} \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$ | Газовміст, $\Gamma \cdot 10^3, \text{ ч.о.}$ | Поверхня буль- башок, $F_i, \text{ м}^2$ | Кількість кисню, що надійшов у колону, $N \cdot 10^3, \text{ моль}$ | Концентрація кисню у розчині, $C_1, \text{ моль/м}^3$ | | Кількість абсор- бованого кисню, $\Delta N \cdot 10^5, \text{ моль}$ | Ступінь абсорбції кисню, % | Середня рушійна сила абсорбції, $\Delta P, \text{ Па}$ | Кількість абсорбованого кисню в одиницю часу, $\Delta N/\tau \cdot 10^8,$ моль/с | Добуток коефіці- єнта масовіддачі рідинної фази на поверхню бульбашок, $(\beta_p \cdot F_i) \cdot 10^{-12}, (\text{м/с}) \cdot \text{м}^2$ |
|-------|---|---|---|--|---|-------------------------|--|-------------------------------|--|--|---|
| | | | | | до абсорб- ції | після абсорб- ції | | | | | |
| 1 | 0,78 | 3,12 | F_1 | 3,510 | 0,0156 | 0,1312 | 2,774 | 0,790 | 17224 | 5,779 | 2,285 |
| 2 | 1,05 | 4,46 | F_2 | 4,725 | 0,0172 | 0,1406 | 2,962 | 0,627 | 16920 | 6,171 | 2,484 |
| 3 | 1,40 | 5,95 | F_3 | 6,300 | 0,0176 | 0,1447 | 3,050 | 0,484 | 16830 | 6,354 | 2,571 |
| 4 | 1,56 | 6,63 | F_4 | 7,020 | 0,0172 | 0,1550 | 3,307 | 0,471 | 16668 | 6,890 | 2,815 |
| 5 | 1,83 | 7,73 | F_5 | 8,235 | 0,0160 | 0,1550 | 3,336 | 0,405 | 16775 | 6,950 | 2,821 |

Таблиця 6.3 - Результати досліджень впливу витрати повітря на процес хемосорбції кисню хінгідронним розчином

| № з/П | Витрата повітря, $V_{\text{пов}} \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{с}$ | Газовміст, $\Gamma \cdot 10^3$, ч.о. | Поверхня бульбашок, F , м^2 | Кількість O_2 , що надійшов, $N \cdot 10^2$, моль | Маса окисненого сірководню, $G \cdot 10^5$ | Кількість хемосорбованого O_2 , $\Delta N \cdot 10^3$, моль | Ступінь хемосорбції O_2 , % | Середня рушійна сила хемосорбції, $\Delta P_{\text{хем}}$, Па | Кількість хемосорбованого O_2 в одиницю часу, $\Delta N/\tau \cdot 10^7$, моль/с | Добуток коефіцієнта масовіддачі рідинної фази на поверхню бульбашок, $(\beta_p \cdot F_i) \cdot 10^{-11}$ | Коефіцієнт прискорення абсорбції, χ | Середнє значення коефіцієнта прискорення абсорбції, $\chi_{\text{сер}}$ |
|-------|--|---------------------------------------|--|---|--|---|--------------------------------------|--|--|---|--|---|
| 1 | 0,78 | 3,12 | F1 | 1,3162 | 4,09 | 6,01 | 4,57 | 20520 | 3,339 | 11,10 | 4,85 | 5,14 |
| 2 | 1,05 | 4,46 | F2 | 1,7720 | 4,54 | 6,68 | 3,79 | 20600 | 3,711 | 12,29 | 4,95 | |
| 3 | 1,40 | 5,95 | F3 | 2,3615 | 5,10 | 7,50 | 3,18 | 20666 | 4,167 | 13,80 | 5,37 | |
| 4 | 1,56 | 6,63 | F4 | 2,6325 | 5,44 | 8,00 | 3,09 | 20675 | 4,444 | 14,66 | 5,21 | |
| 5 | 1,83 | 7,73 | F5 | 3,0881 | 5,60 | 8,23 | 2,67 | 20720 | 4,572 | 15,05 | 5,33 | |

Так, із збільшенням витрати повітря у 2 рази (з $0,78 \cdot 10^{-6}$ до $1,56 \cdot 10^{-6}$ м³/с) добуток $\beta_p' \cdot F_i$ зріс у 1,19 рази. Решту показників хемосорбції (кількість хемосорбованого кисню за одиницю часу, ступінь хемосорбції, рушійна сила процесу, кількість хемосорбованого кисню) зі збільшенням витрати повітря змінюються подібно до відповідних показників абсорбції. Однак між абсолютними величинами цих процесів є велика різниця. Так, за однакової витрати повітря (однакового газовмісту, розміру бульбашок і поверхні бульбашок) ступінь хемосорбції кисню у 5.7...6.6 разів є більшими від таких же показників процесу абсорбції. Більшою є й рушійна сила хемосорбції.

Головним результатом досліджень процесів абсорбції (табл. 6.2) і хемосорбції (табл. 6.3) кисню в апаратах з суцільним барботажем шаром є визначення коефіцієнта прискорення абсорбції, середнє значення якого становить 5,14 [292,293].

Коефіцієнт прискорення абсорбції залежить від параметрів R і M [138]. У термінах двофазової моделі ці параметри мають такий фізичний сенс: R - відношення швидкості реакції у плівці до швидкості дифузії кисню через рідинну плівку; M - відношення швидкостей дифузії через рідинну плівку відновленої форми олігомерів хінгідрону і кисню.

Проведені пошукові дослідження дають підставу вважати, що в апараті з суцільним барботажем шаром швидкість реакції між розчиненим O₂ і відновною формою олігомерів хінгідрону є значно більшою від швидкості абсорбції кисню повітря. Для хемосорбційних процесів, у яких $\chi \geq 5$, реакція відбувається у рідинній плівці, тобто концентрація сорбованої речовини в ядрі потоку рідини дорівнює нулю [138]. Для швидкої реакції, яка протікає у плівці, коефіцієнт прискорення абсорбції χ та параметри R і M зв'язані за рівняннями [138]:

$$\chi = \frac{2(M+1)}{1 + \sqrt{1 + 4\left(\frac{M}{R}\right)^2}}, \quad (6.17)$$

$$M = \frac{c_1^*}{g \cdot c_2} \cdot \frac{D_2}{D_1}, \quad (6.18)$$

де c_1^* - концентрація кисню на межі розділу газової й рідинної фаз

(приймається рівною концентрації насичення); C_2 – концентрація відновної форми олігомерів у ядрі потоку розчину; g – число гідроксіонних груп олігомера, що реагують з киснем за реакцією (6.2); D_1 і D_2 – коефіцієнти дифузії кисню і відновної форми олігомерів хінгідрону в розчині, відповідно.

Для розрахунку параметра M за рівнянням (6.18) були прийняті такі значення: $D_1 = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$; $C_2 = 12,5 \text{ моль}/\text{м}^3$; $C_1^* = 0,307 \text{ моль}/\text{м}^3$; $g=2$. У джерелах літератури відсутні дані стосовно коефіцієнтів дифузії олігомерів хінгідрону у воді, тому використовували коефіцієнт дифузії сахарози $C_{12}H_{21}O_4$ - речовини, яка до них є найближчою за розчинністю й молекулярною масою, $D_2 = 0,88 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [138].

Розрахунки параметрів M і R , відповідно, за рівняннями (6.18) і (6.17), показали, що $M = 9,95$, а $R = 6,42$. Отримані значення $M \gg R \gg 1$ та $\chi = 5,14$ вказують на те, що реакція між розчиненим киснем і відновною формою олігомерів є швидкою і закінчується в рідинній плівці, а над хінгідронним розчином, який містить хемосорбований сірководень, парціальний тиск кисню дорівнює нулю.

Параметр R зв'язаний з кінетичними параметрами хемосорбційного процесу таким рівнянням [138]:

$$R = \frac{1}{\beta_p} \sqrt{\frac{2}{m+1} \cdot D_1 \cdot k_1 \cdot C_1^{*m-1} \cdot C_2^n}, \quad (6.19)$$

де k_1 – константа швидкості реакції; m і n – порядок реакції за відповідними концентраціями.

Прийнявши $m = 1$, $n = 1$, що властиво для подібних хемосорбційних процесів [9], а також порівнявши значення величин концентрацій кисню $C_1^* = 0,307 \text{ моль}/\text{м}^3$ і олігомерів хінгідрону $C_2 = 12,5 \text{ моль}/\text{м}^3$, можна вважати, що $C_2 = \text{const}$ і хімічна реакція протікає по псевдопершому порядку з константою швидкості $k_2 = k_1 \cdot C_2$. Тоді рівняння (6.19) можна записати так :

$$R = \frac{1}{\beta_p} \sqrt{D_2 \cdot k_2}. \quad (6.20)$$

Результати розрахунків представлені в табл. 6.4. Як показали результати, із збільшенням витрати повітря зростає швидкість хемосорбції кисню. Так, із

збільшенням витрати повітря у 2 рази (з $0,78 \cdot 10^{-6}$ до $1,56 \cdot 10^{-6}$ м³/с) швидкість хемосорбції зростає з $1,39 \cdot 10^{-2}$ до $1,85 \cdot 10^{-2}$ моль/(м³·с), тобто в 1,33 рази.

Таблиця 6.4 - Результати розрахунків кінетичних величин реакції між розчиненим киснем та відновною формою олігомерів хінгідрону

| № з/п | Витрата повітря, $V_{air} \cdot 10^6$, м ³ /с | Швидкість хемосорбції кисню, $v_{chem} \cdot 10^3$, $v_{chem} = \Delta N / (\tau \cdot V_s)$, моль/(м ³ ·с) | Константи швидкості хімічної реакції | | Швидкість хімічної реакції, $v_r = k_1 \cdot C_1^* \cdot C_2$, моль/(м ³ ·с) | Відношення v_r / v_{chem} |
|-------|---|--|--------------------------------------|-------------------------|--|-----------------------------|
| | | | k_1 , м ³ /(с·моль) | k_2 , с ⁻¹ | | |
| 1 | 0,78 | 1,390 | 0,1547 | 17,41 | 0,593 | 427 |
| 2 | 1,05 | 1,546 | | | | 384 |
| 3 | 1,40 | 1,736 | | | | 342 |
| 4 | 1,56 | 1,852 | | | | 320 |
| 5 | 1,83 | 1,905 | | | | 311 |

Розрахунки швидкості хімічної реакції між хемосорбованим киснем і відновною формою олігомерів хінгідрону в апараті з суцільним барботажем шаром показали, що вона є набагато більшою від швидкості хемосорбції кисню. Із збільшенням витрати повітря відношення швидкості хімічної реакції до швидкості хемосорбції зменшується. За однакового розміру бульбашок це відношення не залежить від витрати повітря, що ще раз підтверджує коалесценцію бульбашок із ростом витрати повітря. За бульбашкового режиму хемосорбції, яке спостерігається за витрат повітря нижче $0,78 \cdot 10^{-6}$ м³/с, та розміру бульбашок 0,002 м співвідношення $v_r / v_{chem} \geq 427$. Таке велике значення співвідношення швидкостей однозначно вказує на те, що опір хемосорбції кисню зосереджений у рідинній плівці.

6.2. Регенерація поглинального розчину в горизонтальному апараті з ковшоподібними диспергаторами

Окиснення хемосорбованого сірководню в поглинальному розчині киснем повітря - це дифузійний масообмінний процес, тому великий вплив на його

швидкість має створення міжфазної поверхні. Як було показано раніше (розділи 1 і 3), серед масообмінних апаратів, в яких досягається велика міжфазна поверхня за низьких енергозатрат, є горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами ГАКД [2,116,144].

У абсорбері ГАКД поверхня контакту фаз визначається інтенсивністю диспергування - лінійною швидкістю кінців ковшоподібного диспергатора і їхньою кількістю. Із збільшенням значень цих параметрів зростає міжфазна поверхня, але разом з тим збільшуються і енергозатрати. Отже, визначення оптимальних значень лінійної швидкості диспергаторів і кількості диспергаторів є необхідним для вивчення цього процесу.

6.2.1 Дослідження впливу інтенсивності диспергування поглинального розчину на кінетику окиснення хемосорбованого сірководню

Дослідження проводили для значень лінійної швидкості 7,0; 8,6; 10,0 і 12 м/с і кількості ковшоподібних диспергаторів 2, 4, 6 і 8 шт/м довжини апарату. Решту параметрів процесу були сталими: температура – 293 К; початкова концентрація хемосорбованого сірководню в розчині – 1,2 кг/м³; час регенерації – 120 с; склад поглинального розчину, кг/м³ : натрію карбонат – 10, хінгідрон – 5 і натрію тіосульфат – 200. Окиснення хемосорбованого сірководню в поглинальному розчині здійснювали киснем повітря, яке заповнювало вільний об'єм абсорбера. Постійна концентрація кисню в повітрі підтримувалась додаванням в абсорбер такої кількості кисню, яка витрачалась на окиснення хемосорбованого сірководню. Після кожного дослідження відбирали проби розчину та газової фази та визначали в них вміст сірководню [197].

За результатами досліджень визначали ступінь регенерації розчину, ступінь окиснення хемосорбованого сірководню, ступінь віддувки сірководню в газову фазу та швидкість окиснення хемосорбованого сірководню [294].

Ступінь регенерації розчину (α_1 , %):

$$\alpha_1 = \frac{C_{H_2S}^{поч.} - C_{H_2S}^{кінц.}}{C_{H_2S}^{поч.}} \cdot 100\%, \quad (6.21)$$

де $C_{H_2S}^{поч.}$ - концентрація H_2S в розчині до регенерації, $кг/м^3$; $C_{H_2S}^{кінц.}$ - концентрація H_2S в розчині після регенерації, $кг/м^3$.

Ступінь окиснення хемосорбованого сірководню (α_2 , %) :

$$\alpha_2 = \frac{\xi_{окис.}}{\xi_{окис.} + \xi_{відд.}} \cdot 100\%, \quad (6.22)$$

де $\xi_{окис.}$ - маса сірководню, окисненого в рідинній фазі, $кг$; $\xi_{відд.}$ - маса сірководню, що перейшла з рідинної фази в газову, $кг$.

Ступінь віддувки хемосорбованого сірководню (α_3 , %) :

$$\alpha_3 = \frac{\xi_{відд.}}{\xi_{окис.} + \xi_{відд.}} \cdot 100\%. \quad (6.23)$$

Швидкість окиснення хемосорбованого H_2S (v , $кг/(м^3 \cdot с)$) :

$$v = \frac{\xi_{окис.}}{V \cdot \tau}, \quad (6.24)$$

де V - об'єм газової фази в регенераторі, $м^3$; τ - час регенерації, $с$.

Маса сірководню, що виноситься повітрям із регенератора :

$$G_B = C_{H_2S} \cdot (V + \omega \cdot \tau), \quad (6.25)$$

де C_{H_2S} - концентрація сірководню в повітрі на виході із регенератора, $кг/м^3$; ω - витрата повітря на регенерацію, $м^3/с$.

Питому витрату визначали із співвідношення:

$$\omega_{пит} = (V + \omega \cdot \tau) / (C'_{H_2S} \cdot V_p), \quad (6.26)$$

де C'_{H_2S} - початкова концентрація хемосорбованого сірководню в розчині, $кг/м^3$; V_p - об'єм розчину в регенераторі, $м^3$.

Результати досліджень наведені в табл. 6.5. Аналіз результатів показує, що із збільшенням лінійної швидкості кінців диспергаторів і їхньої кількості швидкість окиснення хемосорбованого сірководню збільшується нерівномірно. Так із збільшенням лінійної швидкості швидкість окиснення спочатку (від 7,0 до 10,0 $м/с$) різко зростає, а далі (від 10 до 12 $м/с$) практично не змінюється. Приблизно така ж картина спостерігається із збільшенням кількості диспергаторів. Однакової швидкості окиснення можна досягти, змінюючи співвідношення лінійної швидкості ($V_{лін.}$) і числа диспергаторів (S , шт/м). Наприклад, швидкість окиснення хемосорбованого сірководню $5,3 \cdot 10^{-4}$ $кг/(с \cdot м^3)$

Таблиця 6.5 - Вплив інтенсивності диспергування розчину на показники регенерації розчину

| К-сть диспергаторів шт/м | Лінійна швидкість, м/с | Концентрація H ₂ S після окиснення | | Ступінь регенерації розчину, % | Ступінь віддування H ₂ S, % | Ступінь окиснення H ₂ S, % | Швидкість окиснення, $\frac{\text{кг}}{\text{с}\cdot\text{м}^3} \cdot 10^4$ | Енерговитрати на диспергування, кВт·год |
|--------------------------|------------------------|---|---------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------------|---|---|
| | | в розчині, кг/м ³ | в газі, мг/м ³ | | | | | |
| 2 | 7,0 | 0,61 | 183 | 49,2 | 4,8 | 95,2 | 3,8 | $2,24 \cdot 10^{-4}$ |
| | 8,6 | 0,51 | 130 | 57,5 | 2,4 | 97,6 | 4,6 | $3,82 \cdot 10^{-4}$ |
| | 10,0 | 0,44 | 46 | 63,3 | 0,6 | 99,4 | 5,1 | $5,65 \cdot 10^{-4}$ |
| | 12,0 | 0,41 | 35 | 65,8 | 0,5 | 99,5 | 5,30 | $9,07 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 7,0 | 0,54 | 150 | 55,0 | 2,3 | 97,7 | 4,4 | $4,48 \cdot 10^{-4}$ |
| | 8,6 | 0,47 | 86 | 60,8 | 1,3 | 98,7 | 4,9 | $7,64 \cdot 10^{-4}$ |
| | 10,0 | 0,41 | 34 | 65,8 | 0,5 | 99,5 | 5,3 | $1,13 \cdot 10^{-3}$ |
| | 12,0 | 0,39 | 33 | 67,5 | 0,4 | 99,6 | 5,5 | $1,82 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 7,0 | 0,50 | 86 | 58,3 | 1,2 | 98,8 | 4,6 | $6,72 \cdot 10^{-4}$ |
| | 8,6 | 0,44 | 49 | 60,0 | 0,7 | 99,3 | 4,6 | $1,14 \cdot 10^{-3}$ |
| | 10,0 | 0,40 | 36 | 66,7 | 0,4 | 99,6 | 5,4 | $1,70 \cdot 10^{-3}$ |
| | 12,0 | 0,38 | 30 | 68,3 | 0,3 | 99,7 | 5,6 | $2,72 \cdot 10^{-3}$ |
| 8 | 7,0 | 0,41 | 37 | 65,8 | 0,4 | 99,6 | 5,3 | $8,96 \cdot 10^{-4}$ |
| | 8,6 | 0,36 | 28 | 70,0 | 0,3 | 99,7 | 5,7 | $1,53 \cdot 10^{-3}$ |
| | 10,0 | 0,35 | 26 | 70,8 | 0,3 | 99,7 | 5,8 | $2,25 \cdot 10^{-3}$ |
| | 12,0 | 0,34 | 25 | 71,7 | 0,3 | 99,7 | 5,9 | $3,63 \cdot 10^{-3}$ |

досягається за $V_{\text{лін.}} = 12,0$ м/с і $S = 2$ шт/м, або $V_{\text{лін.}} = 10$ м/с і $S = 4$ шт/м.

Критерієм вибору оптимального співвідношення $V_{\text{лін.}}$ і S може служити величина умовних енергозатрат (N , кВт·год) за час регенерації (τ , год) на диспергування розчину, яка визначається за рівнянням:

$$N = 2,13 \cdot 10^{-5} \cdot V_{\text{лін.}}^{2,6} \cdot S \cdot \tau, \quad (6.27)$$

За цим рівнянням розраховані енергозатрати на диспергування розчину хемосорбованого сірководню, результати яких показані в табл. 6.5 (графіа 9). Порівняння швидкості окиснення хемосорбованого сірководню й енергозатрат на диспергування розчину показує, що оптимальна лінійна швидкість знаходиться в межах 8...10 м/с, а кількість диспергаторів - 3...4 шт/м.

На основі проведених досліджень встановлена також залежність ступеня віддутого і окисненого сірководню від лінійної швидкості диспергатора для різної кількості ковшоподібних диспергаторів. Як і очікувалось, із збільшенням інтенсивності диспергування розчину зменшується кількість віддутого сірководню. Вирішальний вплив на кількість віддутого сірководню має кінцева концентрація хемосорбованого сірководню в поглинальному розчині. За значень концентрацій сірководню в регенованому розчині менше 0,45 кг/м³ концентрація сірководню в газовій фазі не перевищує санітарної норми, а частка віддутого сірководню в газову фазу складає 0,4...0,5%.

Отже, проведені дослідження дали можливість встановити оптимальну інтенсивність диспергування розчину при окисненні хемосорбованого сірководню та визначити швидкість окиснення хемосорбованого сірководню, мінімальну концентрацію сірководню в регенованому розчині й ступінь віддувки сірководню в газову фазу в абсорбері ГАКД.

Порівняння технологічних показників процесу окиснення хемосорбованого сірководню в горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами та в барботажній пустотілій колоні говорить про переваги абсорбера ГАКД, тому подальші дослідження кінетики окиснення хемосорбованого сірководню проведені саме в цьому апараті.

6.2.2. Дослідження впливу питомої витрати повітря на кінетику окиснення хемосорбованого сірководню в абсорбері ГАКД

Питома витрата повітря $\omega_{\text{пит.}}$ в процесі регенерації поглинального хінгідронного розчину визначає швидкість окиснення хемосорбованого сірководню, а також його кількість, яка виноситься із регенератора. Масова подача повітря залежить не тільки від об'єму розчину, що подається на регенерацію, але й від концентрації сірководню в ньому. Тому величина $\omega_{\text{пит.}}$ може бути виражена відношенням об'єму повітря, що подається на регенерацію, до кількості сірководню, яка хемосорбована поглинальним розчином.

Дослідження впливу питомої витрати повітря на кінетику окиснення хемосорбованого сірководню здійснювали на укрупненій лабораторній установці, яка складалась із вузлів хемосорбції сірководню із безкисневого газу та окиснення хемосорбованого сірководню в поглинальному розчині. Для окиснення хемосорбованого сірководню використовували абсорбер ГАКД діаметром 0,5 м, довжиною 0,5 м і діаметром диспергаторів 0,2 м. Обертання валу здійснювали електродвигуном за допомогою ремінної передачі.

Для проведення досліджень поглинальний розчин, підігрітий до 303 К, із заданим вмістом хемосорбованого сірководню подавався в регенератор, у якому за ізотермічних умов здійснювали окиснення хемосорбованого сірководню киснем повітря. Перемінним чинником у цих дослідах була витрата повітря, яку змінювали від 0 до $3,83 \cdot 10^{-3}$ м³/с. Решта параметрів були постійними і складали: концентрація хемосорбованого сірководню в поглинальному розчині – 0,95 кг/м³; час регенерації – 60 с; об'єм регенерованого розчину – $8 \cdot 10^{-3}$ м³; кількість ковшоподібних диспергаторів – 2 штуки; лінійна швидкість обертання кінців диспергаторів – 10 м/с; температура регенерації – 303 К; склад поглинального розчину: натрію карбонат – 10 кг/м³, хінгідрон – 5 кг/м³ і натрію тіосульфат – 200 кг/м³. Залежності швидкості регенерації розчину та ступеня віддування сірководню від питомої витрати повітря показані на рис. 6.1.

Важливим показником процесу регенерації поглинального розчину є селективність окиснення хемосорбованого сірководню до елементної сірки, що

виражається ступенем перетворення хемосорбованого сірководню в сірку. Раніше проведені дослідження показали, що за температури 293 К ступінь перетворення хемосорбованого сірководню в сірку становить $\approx 90\%$ і з підвищенням температури зменшується. Дослідження впливу питомої витрати повітря на селективність окиснення хемосорбованого сірководню до сірки показали, що селективність окиснення від цього параметру практично не залежить. Для всіх значень величини питомої витрати повітря за 303 К ступінь перетворення складає 83...85 %. Отже, підвищення селективності окиснення хемосорбованого сірководню до сірки слід добиватися зниженням температури регенерації й оптимізацією рН поглинального розчину.

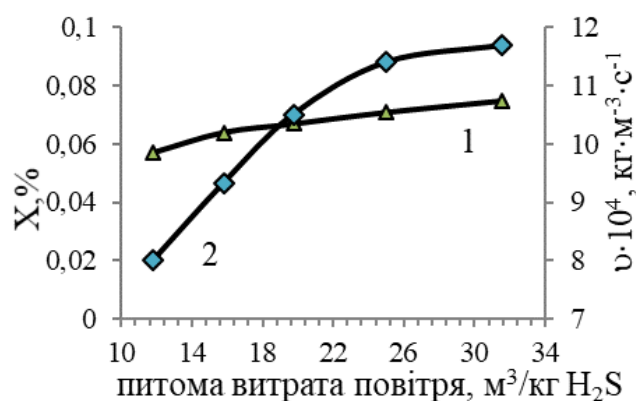


Рисунок 6.1 - Залежності швидкості окиснення ν , $(\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})) \cdot 10^4$ (крива 1) і ступеня віддувки H_2S α_v , % (крива 2) від питомої витрати повітря, $\text{м}^3/\text{кг H}_2\text{S}$

Із рисунка видно, що швидкість окиснення хемосорбованого H_2S (крива 1) із збільшенням питомої витрати повітря зростає спочатку швидше, а далі сповільнюється. Із збільшенням питомої витрати повітря зростає ступінь віддування H_2S (крива 2). За питомих витрат повітря 15...20 $\text{м}^3/\text{кг H}_2\text{S}$ досягається достатня швидкість регенерації й невисоке винесення H_2S із регенератора.

Отже, проведені дослідження дали можливість встановити оптимальну питому витрату повітря на окиснення хемосорбованого H_2S , визначити швидкість його окиснення, ступінь віддувки в газову фазу та селективність окиснення хемосорбованого сірководню до сірки.

Математична обробка результатів досліджень процесу окиснення хемосорбованого сірководню в хінгідронному поглинальному розчині

дозволили встановити залежність часу регенерації розчину від концентрації сірководню в ньому:

$$\tau = 390 \cdot (C_1^{0,15} - C_2^{0,15}), \quad (6.28)$$

де τ – час регенерації, с; C_1 і C_2 – початкова і кінцева концентрація сірководню в розчині, г/м³, відповідно.

Рівняння (6.30) справедливе для оптимальних значень рН = 8,8...8,9 ХПР.

За рахунок очищення газу та регенерації розчину під час проведення досліджень накопичувався продукт очищення - сірка. Для встановлення морфології одержаної сірки здійснили її аналіз методом скануючої електронної мікроскопії SEM. Сірку відмивали від залишків поглинального розчину дистильованою водою (співвідношення Р:Т=5:1, кількість промивок - 5), пасту сірки наносили на предметне скло і висушували за 293 К. Перед SEM-аналізом поверхню зразка покривали струмопровідним графітовим шаром.

Результати аналізу (рис. 6.2) показали, що одержані частинки сірки є високої дисперсності з розміром 1...10 (переважно 3...5) мкм. Форма частинок неоднорідна : дендритна, голкоподібна, куляста [295].

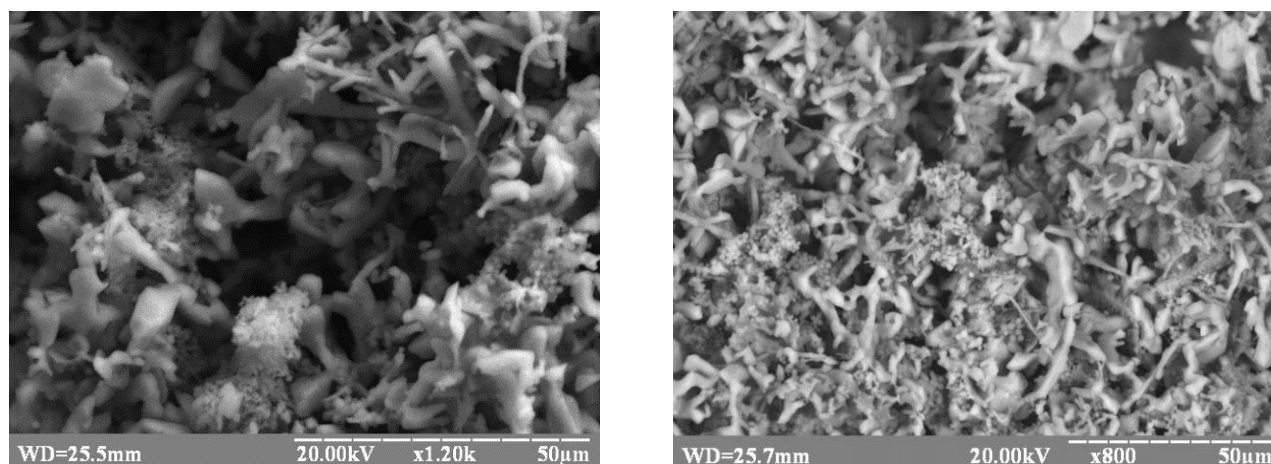


Рисунок 6.2 - Мікрофотографії дрібнодисперсної сірки (SEI та BSI-COMPO).

Тобто таку сірку з успіхом можна застосовувати для виробництва препаратів для сільського господарства. Згідно з United States Department of Agriculture, дозволено використання багатьох сірчаних хімікатів і пестицидів під час вирощування овочів. У США вимоги до таких препаратів контролюються

United States Environmental Protection Agency (US EPA). Так, препарат Yellow Jacket Wettable Sulfur II (EPA No. 6325-13-34704) має містити 90% сірки і 10 % інертів. Не менше 93% продукту має проходити через сито 0,044 мм (325 mesh). Препарат Dusting Sulfur fungicide–insecticide (EPA No. 34704-735) має містити 98% сірки і 2% інертів. Не менше 95% продукту має проходити через сито 0,044 мм.

В Україні основними препаратами сірки для використання у сільському господарстві є «Сірка, 80% змочуючий порошок» (ТУ 113-04-327-90) і «Сірка, колоїдна паста» (ТУ 113-04-322-90, ТУ У 322-00190443-092-2000). Її одержують на коксохімічних підприємствах під час очищення коксового газу від сірководню арсено-содовим методом [12]. Однак в такій сірці потрібно контролювати залишковий вміст сполук Арсену, які є отруйними. Дрібнодисперсну сірку одержують також меленням грудкової сірки за спеціальних умов, однак це високозатратний метод [2].

6.3 Дослідження впливу різних компонентів газів на окисно-відновні властивості хінгідронного окисника

У розділі 5 було вивчено вплив вуглеводневих компонентів газів на хемосорбцію сірководню з газів. Було показано, що у випадку наявності парів вуглеводнів бензинової й гасової фракції в безкисневих газах, що підлягають очищенню, процес хемосорбції H_2S слід проводити так, щоб не допустити конденсації парів вуглеводнів із газової фази. Це можна досягти шляхом підігріву поглинального розчину, охолодження газів, що поступають на очищення або попереднього виділення нафтопродуктів із газу.

У сірководневмісних безкисневих газах, крім алканів, що складають основу світлих нафтопродуктів, можуть міститись алкени, алкадієни, алкіни тощо. Ці сполуки під час хемосорбції сірководню можуть конденсуватись і потрапляти в поглинальний розчин. Оскільки ненасичені вуглеводні є добрими відновниками, то можуть окиснюватись окисною формою ХОС і так впливати на кінетику окиснення хемосорбованого сірководню у поглинальному розчині.

Дослідження впливу деяких ненасичених вуглеводнів на кінетику окиснення хемосорбованого сірководню проводили так. Попередньо насичений сірководнем хінгідронний розчин наливали в колбу з трьома відростками й вносили туди ненасичений вуглеводень. Через відростки в колбу вводився барботер для подачі повітря та електроди для заміру ОВП системи. Під час регенерації розчину (барботування через нього повітря) через певні проміжки часу заміряли ОВП системи й відбирали проби розчину на вміст сірководню [284]. Дослідження проводили за таких постійних параметрів: витрати повітря на регенерацію – $1,17 \cdot 10^{-4}$ м³/с; об'єм поглинального розчину - $2 \cdot 10^{-3}$ м³; об'єм ненасиченого вуглеводню - $1 \cdot 10^{-5}$ м³; температура регенерації 293 К. Результати досліджень показані в табл. 6.6.

Таблиця 6.6 - Вплив деяких ненасичених вуглеводнів в поглинальному розчині на окиснення хемосорбованого сірководню

| № з/п | Час регенерації, хв. | Концентрація H ₂ S в розчині, кг/м ³ | ОВП, мВ | № з/п | Час регенерації, хв. | Концентрація H ₂ S в розчині, кг/м ³ | ОВП, мВ |
|------------------------|----------------------|--|---------|-------------------------------------|----------------------|--|---------|
| Без добавки вуглеводня | | | | Піперилен (1,3-пентадієн) | | | |
| 1 | 0 | 0,95 | -371 | 13 | 0* | 0,93 | -365 |
| 2 | 10 | 0,68 | -253 | 14 | 10* | 0,69 | -255 |
| 3 | 20 | 0,52 | -165 | 15 | 20* | 0,52 | -162 |
| 4 | 40 | 0,30 | -95 | 16 | 40 | 0,31 | -96 |
| 5 | 60 | 0,16 | -57 | 17 | 60 | 0,15 | -54 |
| 6 | 100 | 0,03 | -28 | 18 | 100 | 0,03 | -31 |
| Амілен (1-пентен) | | | | Ізопропілацетилен (2-метилбут-1-ин) | | | |
| 7 | 0* | 0,95 | -371 | 19 | 0* | 0,98 | -375 |
| 8 | 10* | 0,70 | -255 | 20 | 10* | 0,71 | -260 |
| 9 | 20* | 0,51 | -164 | 21 | 20* | 0,50 | -166 |
| 10 | 40 | 0,32 | -97 | 22 | 40* | 0,31 | -93 |
| 11 | 60 | 0,15 | -55 | 23 | 60 | 0,16 | -58 |
| 12 | 100 | 0,04 | -30 | 24 | 100 | 0,04 | -29 |

Примітка. * - У повітрі, що виходило з регенератора, є пари вуглеводнів

Із наведених результатів видно, що досліджувані вуглеводні із класу алкенів (амілен), алкенів (піперилен) та алкадієнів (ізопропілацетилен) не впливають на процес окиснення хемосорбованого сірководню хінгідромом.

Однак ці сполуки є низькокиплячими речовинами (температура кипіння – 300...350 К), тому при регенерації поглинального розчину повітрям переходять в газову фазу й викидаються в атмосферу, можливо, і в частково окисненому стані. Це є неприпустимо з точки зору екології. Тому за наявності таких сполук у газах потрібно організувати процес їх очищення від сірководню так, щоб виключити конденсацію їх у поглинальному розчині на стадії хемосорбції або попередньо очищати газ від вказаних сполук.

6.4 Порівняння кінетичних показників у двох типах абсорберів

Швидкість масопередачі за однакової рушійної сили абсорбції (ΔP) визначається добутком двох величин – коефіцієнта масопередачі (K) і міжфазної поверхні (F). Порівняння абсорберів ГАКД і ВАБШ будемо здійснювати за однакового абсорбційного об'єму.

Абсорбер ГАКД

Для розрахунків приймемо промисловий абсорбер [144] з діаметром 6 м і довжиною 3 м. На повздовжньому валу цього абсорбера розміщено 9 диспергаторів діаметром 1,2 м. Поперечним січенням абсорбера є півкруг [152].

Один диспергатор в оптимальному режимі (180 об/хв) або 12 м/с за 1 год диспергує 90 м³ води, а 9 диспергаторів – 810 м³. Поверхня «первинних» крапель діаметром 2 мм :

$$F = 810 \cdot \frac{6}{d_{кр}} = 2430000 \text{ м}^3/\text{год} \text{ або } 2430000/3600 \text{ с/год} = 675 \text{ м}^2 .$$

Абсорбційний об'єм ГАКД :

$$V = 0.5 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot l = 0.5 \cdot 0.785 \cdot 36 \cdot 3 = 42,4 \text{ м}^3 .$$

Площа поперечного січення ГАКД рівна

$$S = 0.5 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 = 0.5 \cdot 0.785 \cdot 36 = 14,13 \text{ м}^2 .$$

Абсорбер ВАБШ

Абсорбційний об'єм – 42,4 м³. Площа січення – 14,13 м². Висота барботажного шару – 3 м.

Бульбашковий режим в апараті з суцільним барботажем шаром має місце за невеликого газовмісту (до 0,05). За більшого газовмісту бульбашки зливаються між собою й міжфазна поверхня зменшується. У газорідній суміші міститься повітря $42,4 \text{ м}^3 \times 0,05 = 2,12 \text{ м}^3$.

Поверхня бульбашок діаметром 0,002 м рівна $2,12 \times 6 / 0,002 = 6360 \text{ м}^2$. За швидкості піднімання бульбашок 0,25 м/с газ перебуває в апараті $3 / 0,25 = 12 \text{ с}$. За 1 год міжфазна поверхня становить : $6360 \text{ м}^2 \times 3600 / 12 \text{ с} = 1908000 \text{ м}^2$ або за 1 с - $1908000 / 3600 = 530 \text{ м}^2$.

Отже, площа міжфазної поверхні в ГАКД більша, ніж у ВАБШ за бульбашкового режиму в $675 / 530 = 1,27$ раз. Такий же результат можна отримати й для інших розмірів бульбашок і крапель. Порівняння результатів розрахунків коефіцієнтів масопередачі й міжфазної поверхні у двох типах апаратів для двох газів - H_2S (стадія хемосорбції) і O_2 (стадія регенерації) - представлені у табл. 6.9.

Таблиця 6.7 – Результати порівняння коефіцієнтів масопередачі і площі у диспергуючих і барботажних апаратах

| Діаметр бульбашок (крапель), $d_b \cdot 10^3, \text{ м}$ | Коефіцієнт масопередачі, $K, \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ | | | Поверхня $F, \text{ м}^2$ | |
|--|--|-----------------------|----------------|---------------------------|------|
| | ГАКД | ВАБШ | Відношення K | ГАКД, | ВАБШ |
| 1,5 | $6,45 \cdot 10^{-9}$ | $6,36 \cdot 10^{-12}$ | 986 | 707 | 900 |
| 2,0 | $6,45 \cdot 10^{-9}$ | $5,50 \cdot 10^{-12}$ | 1172 | 530 | 675 |
| 3,0 | $6,45 \cdot 10^{-9}$ | $4,50 \cdot 10^{-12}$ | 1433 | 353 | 450 |

Отже, порівняння процесів хемосорбції у двох типах абсорберів показує:

- для абсорбції мало і помірно розчинних газів (коефіцієнт фазового розподілу m більше 30) високоефективним апаратом є ГАКД;
- коефіцієнт масопередачі в ГАКД у 900...1400 разів, а міжфазна поверхня у 1,27 раз є більшими, ніж у ВАБШ з бульбашковим режимом;
- за однакової рушійної сили процесу швидкість абсорбції у ГАКД у 1100...1800 разів є більшою, ніж у ВАБШ;
- подальше збільшення коефіцієнта і поверхні масопередачі (за потреби) у ГАКД можна досягнути шляхом нарощування кількості диспергаторів.

6.5 Висновки до розділу

1. Розраховано коефіцієнти масовіддачі в газовій і рідинній фазах під час сорбції кисню содовим розчином у апараті з суцільним барботажем шаром. Показано, що опір рідинної фази у $(1,9...2,7) \cdot 10^3$ разів є більший від опору газової фази.
2. Визначений коефіцієнт прискорення абсорбції кисню під час регенерації хінгідронного поглинального розчину у ВАБШ. Розрахункова величина коефіцієнта прискорення абсорбції ($\chi=5,14$) вказує на те, що хімічна реакція між сорбованим киснем і відновною формою олігомерів хінгідрону є швидкою і відбувається у рідинній плівці.
3. Встановлена константа швидкості хімічної реакції між хемосорбованим киснем і відновною формою олігомерів хінгідрону $k = 0,155 \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{моль})$.
4. Опір з боку рідинної плівки під час абсорбції кисню в апараті з суцільним барботажем шаром є великим, що не дає змоги забезпечити потрібну швидкість регенерації хінгідронного розчину. Тому цей тип масообмінної апаратури не рекомендовано для регенерації поглинального розчину хінгідронного методу очищення газів від сірководню.
5. Фізико-хімічним основам процесу окиснення хемосорбованого сірководню відповідає горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами. У випадку проведення процесу окиснення хемосорбованого сірководню в апаратах невеликого діаметру (до 2 м) оптимальна інтенсивність диспергування створюється за $V_{\text{лін}} = 6...7 \text{ м/с}$ і $S = 8...10 \text{ шт/м}$, а для апаратів великого діаметру (3...3,5 м) - за $V_{\text{лін}} = 10...12 \text{ м/с}$ і $S = 3...4 \text{ шт/м}$.
6. Витрата повітря практично не впливає на селективність окиснення хемосорбованого сірководню до сірки. З підвищенням витрати повітря зростають швидкість окиснення хемосорбованого сірководню і ступінь віддування сірководню в газову фазу. Раціональне значення витрати повітря дорівнює $15...20 \text{ м}^3/\text{кг H}_2\text{S}$.
7. Вуглеводні із класу алкенів, алкінів та алкадієнів не впливають на процес

окиснення хемосорбованого сірководню окисною формою ХОС. Однак, під час конденсації їх у поглинальному розчині на стадії хемосорбції сірководню, можуть попадати в атмосферу під час регенерації розчину. Тому за наявності таких сполук в очищеному газі потрібно організовувати процес очищення газів від сірководню так, щоб виключити конденсацію їх у поглинальному розчині на стадії хемосорбції або попередньо очищати газ від таких сполук.

8. Порівняння процесів хемосорбції газів у двох типах абсорберів показує, що для абсорбції мало- і помірно розчинних газів вискоелективним апаратом є ГАКД. Коефіцієнт масопередачі у ГАКД у 900...1400 разів, а міжфазна поверхня у 1,27 раза є більшими ніж у ВАБШ з бульбашковим режимом. За однакової рушійної сили процесу швидкість абсорбції у ГАКД у 1100...1800 разів є більшою, ніж у ВАБШ.

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях [2, 10, 16, 17, 39, 41, 54, 56, 62].

РОЗДІЛ 7

ЗАСТОСУВАННЯ ХІНГІДРОННОГО МЕТОДУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ГНУЧКИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ

У цьому розділі наведено результати досліджень, присвячених збільшенню гнучкості хінгідронного методу. Під гнучкістю розуміємо можливість спрямування технологічного процесу на одержання раціонального продукту очищення [296].

У результаті застосування хінгідронного методу очищення газів від сірководню з високим виходом (88...95%) одержується дрібнодисперсна сірка. Однак, навіть із застосуванням систем ХОС, побічним продуктом окиснення є натрію тіосульфат. Максимально можливого 100% виходу сірки, очевидно, можна досягти за рахунок застосування методів електрохімічної регенерації поглинальних розчинів. Як було показано у розділі 4, хінгідронні окисні системи вступають у реакції як окиснення, так і відновлення за потенціалів, які менші потенціалів виділення кисню. Проведення процесів регенерації хінгідронних розчинів із застосуванням (замість кисню) такого окисника, як електричний струм, очевидно, дозволить збільшити швидкість і селективність окиснення хемосорбованого сірководню у сірку, звести до мінімуму (або виключити) протікання побічної реакції утворення тіосульфату натрію, що в кінцевому випадку має підвищити техніко-економічні показники хінгідронного методу очищення газів від сірководню. Тому важливо, щоб в рамках хінгідронного методу очищення газів від сірководню, розробити та дослідити процес електрохімічної регенерації хінгідронного розчину.

Розроблення хінгідронного методу очищення безкисневих газів від сірководню з електрохімічною регенерацією поглинального розчину дасть змогу використовувати такі установки на джерелах (родовищах) газів, у яких відсутня інфраструктура для їх транспортування. Такі установки можуть проектуватись як мобільні, блочні і безвідходні. Очищений вуглеводневий газ тоді варто

використовувати як паливо для одержання електроенергії, частину якої використовувати для живлення хінгідронного процесу з електролізом.

Іншим шляхом забезпечення гнучкості є використання таких технологічних режимів хемосорбції сірководню з газів, за яких з різним виходом будуть утворюватись як сірка, так і натрію тіосульфат. А вже відхідні тіосульфатовмісні розчини переробляти до полімерної сірки технологією кислотного розкладу [33].

7.1 Термодинамічні дослідження сіркоперетворень у процесі очищення газів від сірководню хінгідронним методом

Важливою основою розробки хімічних й електрохімічних технологій водних розчинів є глибокий термодинамічний аналіз системи: хімічний елемент – розчинник (вода) з побудовою діаграми Пурбе (E-pH). Для системи S-H₂O, яка характеризується наявністю великої гама сірковмісних продуктів з різними ступенями окиснення, це дасть змогу передбачити можливий перебіг процесів і визначити області існування (одержання) продуктів електролізу.

Стандартні й рівноважні потенціали відповідних реакцій, проходження яких можливе в зазначеній системі, розрахуємо за відомими значеннями енергії Гіббса (ΔG^0_{298}) для іонів і речовин та рівнянням Нернста:

$$\Delta G^0_{298} = \Sigma \Delta G_{\text{пр}} - \Sigma \Delta G_{\text{вр}}, \quad (7.1)$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0_{298}}{n \cdot F}, \quad (7.2)$$

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}, \quad (7.3)$$

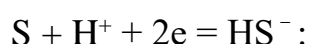
де $\Sigma \Delta G_{\text{пр}}$ і $\Sigma \Delta G_{\text{вр}}$ – сума стандартних енергій Гіббса для продуктів і вихідних речовини чи іонів, відповідно, кДж/моль; E^0 та E – стандартний та рівноважний окисно-відновний потенціал, відповідно, В; R – універсальна газова стала, кДж/(моль·К); T – температура; К, n – кількість електронів, що беруть участь у процесі; F – стала Фарадея, $F = 96500$ Кл; a_{ox} та a_{red} – активності окисних та відновних форм, відповідно, моль/дм³.

Значення ΔG_{298}^0 для речовин і гідратованих іонів для нашої системи вони наведені в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – Значення ΔG_{298}^0 утворення іонів і речовин [105,271]

| Хімічна формула | Стан | ΔG_{298}^0 , кДж/моль |
|---|------------------|-------------------------------|
| H ₂ O | Рідина | -237,36 |
| OH ⁻ | Рідина | -157,30 |
| S | Твердий | 0 |
| H ₂ S | Газ | -33,02 |
| H ₂ S | Розчинений | -27,36 |
| S ²⁻ | Гідратований іон | 91,87 |
| HS ⁻ | Гідратований іон | 12,59 |
| HSO ₄ ⁻ | Гідратований іон | -754,87 |
| SO ₄ ²⁻ | Гідратований іон | -743,99 |
| S ₂ O ₃ ²⁻ | Гідратований іон | -532,96 |
| SO ₃ ²⁻ | Гідратований іон | -486,46 |
| H ₂ SO ₃ | Рідина | -487,09 |
| HSO ₃ ⁻ | Гідратований іон | -528,25 |

Для прикладу проведемо такі розрахунки для сірки, що у рівновазі з гідрогенсульфід-іоном



$$\Delta G_{298}^0 = (\Delta G_{HS^-}^0) - (\Delta G_S^0 + \Delta G_{H^+}^0) = 12,59 - (0 + 0) = 12,59 \text{ кДж/моль.}$$

$$\text{Тоді } E^0 = \frac{-12,59}{2 \cdot 96,5} = -0,065 \text{ В. Підставивши у рівняння Нернста (7.3)}$$

значення R, T, F і n, одержимо рівняння 2 (табл. 7.2). У цій таблиці представлено й інші можливі рівняння в системі S-H₂O.

Розрахунки здійснювали для стандартних умов. Додатково представлені розрахунки для розчину, який містить, г/дм³ : Na₂CO₃ – 3, NaHCO₃ – 10, NaHS – 1, Na₂S₂O₃ – 300 [297]. Під час розрахунків враховували значення коефіцієнтів активності іонів, які для однозарядних іонів (за іонної сили розчину I ~ 0,5) рівні 0,84, а для двозарядних – 0,5 [271].

Отримані рівняння рівноважних потенціалів й обмінних рівноваг

використані для побудови діаграм стану системи S-H₂O у координатах E-pH.

Таблиця 7.2 - Основні реакції та їхні рівноважні характеристики в системі S-H₂O за температури 298 К

| Позначення р-ня на діаграмі | Електродні реакції і їх рівноважні характеристики | E ⁰ , В | ΔG ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль |
|-----------------------------|--|--------------------|---|
| а | $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ $E = 0,000 - 0,0591pH$ | 0,000 | 0,00 |
| б | $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$ $E = 1,228 - 0,0591pH$ | 1,228 | -474,72 |
| 1 | $S + 2H^+ + \bar{e} = H_2S$ $E = 0,142 - 0,0591pH - 0,02951 \lg a_{H_2S}$ | 0,142 | -27,36 |
| 2 | $S + H^+ + 2\bar{e} = HS^-$ $E = -0,065 - 0,02951 \cdot pH - 0,02951 \cdot \lg a_{HS^-}$ | -0,065 | 12,59 |
| 3 | $S + 2\bar{e} = S^{2-}$ $E = -0,476 - 0,0296 \cdot \lg a_{S^{2-}}$ | -0,476 | 91,87 |
| 4 | $HS^- + H^+ = H_2S \quad pH = 7,00 + \lg \frac{a_{HS^-}}{a_{H_2S}}$ | - | 39,89 |
| 5 | $S^{2-} + H^+ = HS^- \quad pH = 13,9 + \lg \frac{a_{S^{2-}}}{a_{HS^-}}$ | - | 79,28 |
| 6 | $S_2O_3^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} = 2H_2S + 3H_2O$ $E = 0,304 - 0,0739 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg \frac{a_{S_2O_3^{2-}}}{a_{H_2S}^2}$ | 0,304 | -233,85 |
| 7 | $S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e} = 2HS^- + 3H_2O$ $E = 0,199 - 0,0591 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg \frac{a_{S_2O_3^{2-}}}{a_{HS^-}^2}$ | 0,199 | -153,93 |
| 8 | $S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8\bar{e} = 2S^{2-} + 3H_2O$ $E = -0,006 - 0,044 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg \frac{a_{S_2O_3^{2-}}}{a_{S^{2-}}^2}$ | -0,006 | 4,63 |
| 9 | $S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e} = 2S + 3H_2O$ $E = 0,465 - 0,089 \cdot pH + 0,0148 \cdot \lg a_{S_2O_3^{2-}}$ | 0,465 | -179,46 |
| 10 | $SO_3^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} = H_2S + 3H_2O$ $E = 0,437 - 0,0788 \cdot pH + 0,00985 \cdot \lg \frac{a_{SO_3^{2-}}}{a_{H_2S}}$ | 0,437 | -252,98 |
| 11 | $SO_3^{2-} + 7H^+ + 6\bar{e} = HS^- + 3H_2O$ $E = 0,368 - 0,0689 \cdot pH + 0,00985 \cdot \lg \frac{a_{SO_3^{2-}}}{a_{HS^-}}$ | 0,368 | -213,03 |
| 12 | $SO_3^{2-} + 6H^+ + 6\bar{e} = S^{2-} + 3H_2O$ $E = 0,231 - 0,0591 \cdot pH + 0,00985 \cdot \lg \frac{a_{SO_3^{2-}}}{a_{S^{2-}}}$ | 0,231 | -133,75 |
| 13 | $SO_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e} = S + 3H_2O$ $E = 0,584 - 0,0886 \cdot pH + 0,0148 \cdot \lg a_{SO_3^{2-}}$ | 0,584 | -225,62 |
| 14 | $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} = H_2S + 4H_2O$ $E = 0,303 - 0,0739 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2S}}$ | 0,303 | -234,81 |

| | | | |
|----|---|-------|---------|
| 15 | $SO_4^{2-} + 9H^+ + 8\bar{e} = HS^- + 4H_2O$ $E = 0,252 - 0,0665 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HS^-}}$ | 0,252 | -194,86 |
| 16 | $SO_4^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e} = S^{2-} + 4H_2O$ $E = 0,149 - 0,0591 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{S^{2-}}}$ | 0,149 | -115,58 |
| 17 | $SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} = S + 4H_2O$ $E = 0,357 - 0,0788 \cdot pH + 0,0098 \cdot \lg a_{SO_4^{2-}}$ | 0,358 | -207,45 |
| 18 | $HSO_4^- + 9H^+ + 8\bar{e} = H_2S + 4H_2O$ $E = 0,289 - 0,0665 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg \frac{a_{HSO_4^-}}{a_{H_2S}}$ | 0,290 | -223,93 |
| 19 | $HSO_4^- + 8H^+ + 8\bar{e} = HS^- + 4H_2O$ $E = 0,238 - 0,0591 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg \frac{a_{HSO_4^-}}{a_{HS^-}}$ | 0,238 | -183,98 |
| 20 | $HSO_4^- + 7H^+ + 6\bar{e} = S + 4H_2O$ $E = 0,339 - 0,0689pH + 0,0098 \cdot \lg a_{HSO_4^-}$ | 0,339 | -196,57 |
| 21 | $SO_4^{2-} + H^+ = HSO_4^- \quad pH = 1,91 + \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}}$ | - | 10,88 |
| 24 | $S_4O_6^{2-} + 2\bar{e} = 2S_2O_3^{2-}$ $E = 0,08 + 0,0295 \cdot \lg \frac{a_{S_4O_6^{2-}}}{a_{S_2O_3^{2-}}^2}$ | 0,08 | -15,44 |
| 25 | $SO_4^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e} = SO_3^{2-} + H_2O$ $E = -0,09 - 0,0591 \cdot pH + 0,0295 \cdot \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{SO_3^{2-}}}$ | -0,09 | 17,37 |
| 26 | $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = H_2SO_3 + H_2O$ $E = 0,172 - 0,1182 \cdot pH + 0,0295 \cdot \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2SO_3}}$ | 0,172 | -33,20 |
| 27 | $2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$ $E = 0,290 - 0,0739 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}^2}{a_{S_2O_3^{2-}}}$ | 0,290 | -235,78 |
| 28 | $2SO_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e} = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$ $E = 0,705 - 0,0886 \cdot pH + 0,0148 \cdot \lg \frac{a_{SO_3^{2-}}^2}{a_{S_2O_3^{2-}}}$ | 0,705 | -272,13 |
| 29 | $H_2SO_3 + 2H^+ + 4\bar{e} \rightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O$ $E = 0,42 - 0,0296 pH + 0,0148 \lg \frac{a_{H_2SO_3}^2}{a_{S_2O_3^{2-}}}$ | 0,421 | -742,09 |

Кожна лінія на діаграмі (рис. 7.1). позначена номером відповідного їй рівняння в табл. 7.2. На всіх діаграмах Пурбе лінія *a* відповідає електрохімічній рівновазі води з воднем, лінія *b* – води з киснем.

У досліджуваній системі залежно від рН існує рівновага між формами розчиненого сірководню, яка описується рівняннями 4 і 5. Тобто у кислому середовищі сірководень знаходиться в молекулярному вигляді (H_2S), за $pH > 7$ –

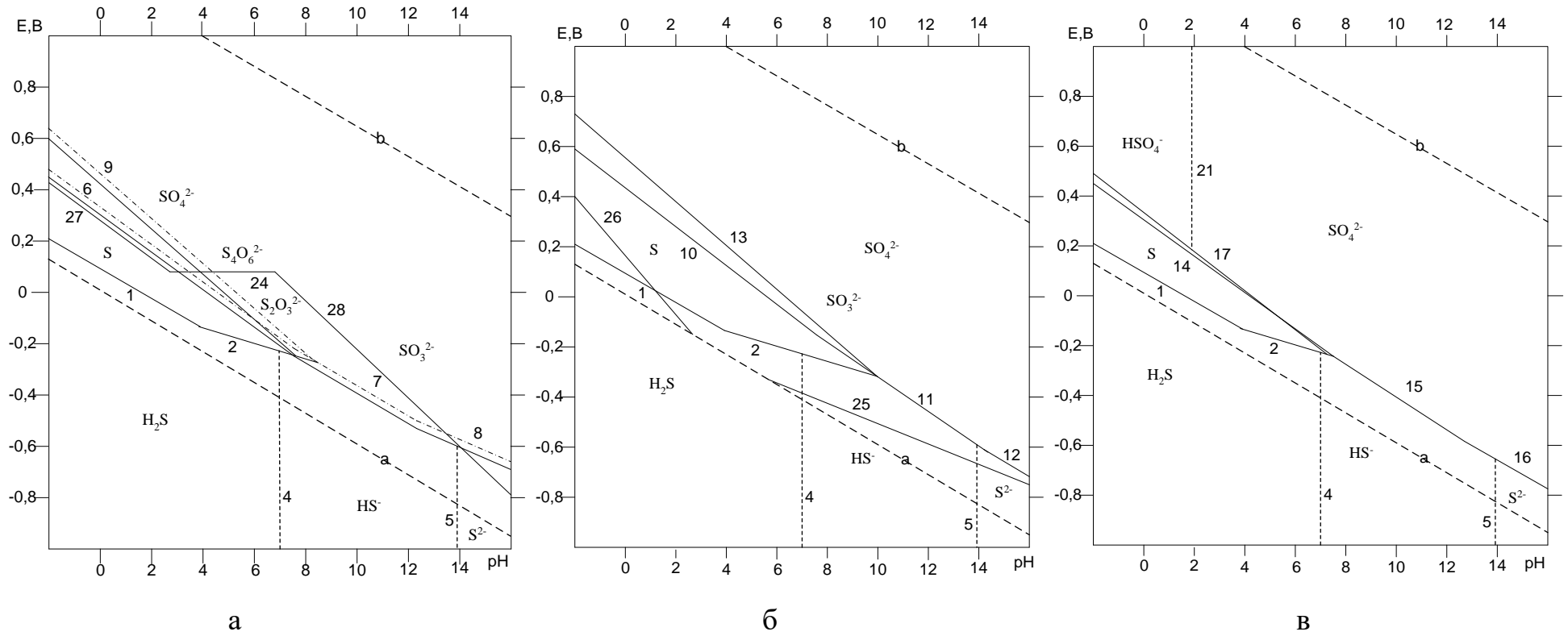


Рисунок 7.1 - Діаграми E-pH для системи S₂O₃²⁻-S-H₂O (а), SO₃²⁻-S-H₂O (б), SO₄²⁻-S-H₂O (в) за 298 К

у вигляді гідрогенсульфід- (HS^-) і в сильнолужному середовищі ($\text{pH} > 13,9$) - сульфід-іонів (S^{2-}). Досліджувану систему умовно розділили на три групи за основними продуктами окиснення розчиненого сірководню - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} й одержуваної сірки. Відповідно до діаграм, сірка може знаходитись в електрохімічній рівновазі, з одного боку, з сірководнем і гідрогенсульфід- іоном (лінії 1 і 2), а, з іншого боку, в частині більш позитивних потенціалів – з тіосульфат- (рис. 7.1а), сульфит- (рис. 7.1б) і сульфат-іонами (рис. 7.1в) .

Розглянемо першу систему. Згідно з рис. 7.1а, залежно від рН середовища, встановлюється рівновага між тіосульфат-іонами та розчиненим сірководнем (лінія 6), гідросульфід- (лінія 7) чи сульфід-іонами (лінія 8). Лінія 9 описує рівновагу між сіркою і тіосульфат-іонами. Штриховими лініями біля ліній (6-9) показані прямі, що описують ці рівноваги для розчину з концентрацією 300 г/дм^3 натрію тіосульфату.

Розглянуті рівноваги, що подані у вигляді відповідних ліній, обмежують зони термодинамічного стійкого стану іонів або речовин. Відповідно до діаграми (рис. 7.1а), вузька зона стійкого стану сірки обмежується лініями 1-2-9. Відповідно, лінії 1-2-13 і 1-2-17 (рис. 7.1б і 7.1в) діаграм системи $\text{SO}_3^{2-}\text{-S-H}_2\text{O}$ і $\text{SO}_4^{2-}\text{-S-H}_2\text{O}$ також обмежують такі зони. Тобто підвищення концентрації компонентів розширяє межі стійкого термодинамічного стану сірки, зсуваючи межі одержання сірки від $\text{pH}=7.5$ до $\text{pH}=8$.

Відомо [2], що тіосульфат-іони вже при рН менше 4,5 розкладаються



За невисоких потенціалів в слабокислому середовищі тіосульфат-іони також легко окиснюються до тетратіонат-іонів (лінія 24), а основним продуктом їх окиснення є сульфат-іони (рівняння 27). Іон SO_3^{2-} легко окиснюється при низьких потенціалах до SO_4^{2-} (лінії 25 і 26). Тому SO_4^{2-} - та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - іони не є стійкими й будуть окиснюватись. Максимально стійким у цій системі є SO_4^{2-} .

Відповідно до діаграм, сірка має вузьку зону стійкого стану. Для неї більш стійкою є відновлена (H_2S , HS^-) або окиснена (HSO_4^- , SO_4^{2-}) форми. З розглянутих діаграм Е-рН (рис. 7.1) випливає, що електрохімічним методом

можна одержати сірку анодним окисненням розчиненого сірководню, лише проводячи електроліз в кислому середовищі за потенціалів $E \sim 0,1 \dots -0,05\text{В}$ ($\text{pH} = 1 \dots 4$) чи $E \sim -0,05 \dots 0,15\text{В}$ ($\text{pH} = 4 \dots 6$) і нейтральному або слаболужному середовищі за $E \sim -0,15 \dots -0,20\text{В}$ ($\text{pH} 6 \dots 8,5$).

Потенціали окиснення сірководню до сульфат- (гідрогенсульфат-) іонів, не залежно від pH середовища, є завжди нижчі, ніж до тіосульфат-, які в свою чергу нижчі, ніж до сульфід-іонів. Тому швидкість процесів окиснення сірководню до того чи іншого продукту буде зростати в ряді сульфід-тіосульфат-сульфат.

Як відомо, хемосорбційні процеси очищення газів від сірководню здійснюють за $\text{pH} = 7 \dots 9,5$ [2]. Тоді основним продуктом окиснення слаболужних і лужних розчинів сірководню будуть сульфат-іони. Порівнюючи потенціали окиснення двох інших можливих продуктів анодного окиснення розчиненого сірководню (сульфід і тіосульфат), можна констатувати, що в розчині може частково накопичуватись тіосульфат-іон через вищі його потенціали (швидкість) окиснення до сульфат-іону, ніж в сульфід-іону (стандартний потенціал $0,172$ на противагу $0,29\text{В}$).

Потрібно зауважити, що всі рівняння наведених електродних процесів відбуваються за потенціалів, які значно менші потенціалів виділення кисню на аноді, що дозволить вилучити його з зони реакції.

Тобто електрохімічний метод окиснення сірководню в лужних розчинах на основі карбонатів, очевидно, не призведе до кількісного одержання сірки, а до одержання сірки й продуктів її окиснення. І саме тому в рідинно-окисних методах використовують непрямі методи окиснення розчиненого сірководню за допомогою речовин - носіїв кисню. У хінгідронному процесі це ХОС.

7.2 Дослідження процесів анодного окиснення хемосорбованого сірководню в содовому й хінгідронному поглинальних розчинах

Швидкість і селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню до елементної сірки в хінгідронному поглинальному розчині

залежать від напруги електролізу (потенціалів електродів), густини струму, матеріалу аноду, складу розчину (вмісту хемосорбованого сірководню, натрію карбонату та гідрогенкарбонату, хінгідрону), рН розчину, температури, гідродинамічних умов тощо.

7.2.1 Вичерпний електроліз сульфідовмісного розчину

Метою цих досліджень було здійснення електрохімічної регенерації поглинального розчину, який насичений сірководнем, до повного знешкодження останнього (вичерпний електроліз) й одержання сірки. Для досліджень використовували поглинальні розчини такого складу, г/дм³: натрію карбонат – 3, натрію гідрокарбонат – 11 (содовий розчин) і Na₂S₂O₃ – 195, Na₂CO₃ – 3, NaHCO₃ – 11, хінгідрон – 5 (хінгідронний). Через приготовлені розчини пропускали сірководень до досягнення певної концентрації NaHS в розчині ≈ 1 г/дм³.

З метою визначення всіх можливих перетворень сполук сірки під час анодного окиснення розчинів спочатку провели електроліз модельного (содового) розчину за адіабатичних умов протягом 2-х год. Змінними чинниками були густина струму ($i = 2,5 \dots 40$ А/дм²) і час електролізу (5...120 хв.). Встановлено, що за всіх досліджуваних густин струму, в розчині збільшується рН від 8,6 до 11, зростає температура до 80°C і зменшується напруга на електролізері від майже 10,8 до 7,1 В. Зміни напруги в електролізері відбувались зигзагоподібно в часі з періодами стабільності 3...5 хв. Такі зміни напруги, очевидно, спричиняло утворення на електроді і наступне розчинення сірки:



Підвищення рН можна пов'язати з електрохімічним відновленням на катоді води і, відповідно, підлужненням електроліту за реакцією:



Проведення електролізу щоразу за вищих густин струму характеризується більшим значенням рН. Спочатку рН зростає різко, а потім, за густин струму близько 15 А/дм² і вище, приріст сповільнюється. Таке сповільнення, очевидно, спричинене виділенням газового кисню на аноді за реакцією :



За високих густин відбуваються реакції окиснення натрію тіосульфату, а з іншого боку - його відновлення до сульфідної та елементної сірки:



За рахунок опору електроліту й виділення джоулевого тепла відбувається зростання температури поглинального розчину. Підвищення температури електролізу несе в собі як позитивні, так і негативні моменти. З підвищенням температури зростає електропровідність електроліту (зменшується опір) і зменшується перенапруга виділення продуктів, в т.ч. елементної сірки, що позитивно впливає на енергетичні характеристики процесу. З другого боку, при підвищенні температури, падає розчинність газів (у нашому випадку – кисню і сірководню), а також це сприяє пришвидшенню хімічних реакцій в електролізері, у т.ч побічних, тобто призводить до зменшення селективності.

7.2.2 Дослідження впливу часу електролізу на вихід продуктів

Зважаючи на візуальну наявність сірки в перші моменти електролізу, нами проведено дослідження впливу часу електролізу на вихід продуктів. Початковий розчин (рН = 8,67) у всіх дослідах завжди містив 79,00 г тіосульфатної і 0,57 г сульфідної сірки, що складало 98,58 і 1,42 % від загального, відповідно. Хімічний аналіз розчину після електролізу (табл. 7.3) показує на наявність в ньому натрію сульфідну, тіосульфату та сульфату. Для зведення балансу концентрації компонентів поглинального розчину перераховували на сірку.

Як видно з одержаних даних, на платиновому електроді в перші моменти електролізу (до 5 хв.) за густин струму до 15...17 А/дм² в поглинальному розчині відбувається повне окиснення сульфідної сірки, утворюється елементна сірка і зменшується вміст тіосульфатної. Проведення процесу за високих густин струму (більше 15 А/дм²) за цей же проміжок часу призводить до протікання побічних

Таблиця 7.3 - Результати електролізу модельного поглинального розчину, насиченого сірководнем

| № | Густина струму, А/дм ² | Час, хв | Параметри після електролізу | | Вміст у розчині після електролізу | | | | | | | | Небаланс сірки | | |
|----|-----------------------------------|---------|-----------------------------|------|-----------------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|----------------|------|----------------|-------|------|
| | | | | | S _{тіо} | | S _{сульфід} | | S _{сульфат} | | S ^o | | | | |
| | | | Температура, °С | рН | г | % | г | % | г | % | г | % | г | % | |
| 1 | 2,5 | 5 | 22 | 8,69 | 78,24 | 98,33 | 0,34 | 0,43 | 0 | 0 | 0,53 | 0,67 | 0,46 | 0,57 | |
| 2 | 5,0 | | | 8,71 | 77,56 | 97,47 | 0,27 | 0,34 | 0 | 0 | 0,77 | 0,97 | 0,97 | 1,22 | |
| 3 | 10 | | | 8,90 | 76,84 | 96,57 | 0,28 | 0,35 | 0 | 0 | 1,15 | 1,44 | 1,30 | 1,64 | |
| 4 | 15 | | | 9,05 | 76,12 | 95,66 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,61 | 2,02 | 1,84 | 2,32 | |
| 5 | 20 | | | 9,08 | 74,30 | 93,38 | 0,17 | 0,21 | 0,17 | 0,21 | 1,48 | 1,86 | 3,45 | 4,34 | |
| 6 | 30 | | | 25 | 9,11 | 72,98 | 91,72 | 0,23 | 0,29 | 0,20 | 0,25 | 1,36 | 1,71 | 4,80 | 6,03 |
| 7 | 40 | | | 28 | 9,28 | 71,62 | 90,01 | 0,74 | 0,93 | 0,23 | 0,29 | 1,30 | 1,63 | 5,68 | 7,14 |
| 8 | 15 | 15 | 36 | 9,46 | 73,56 | 92,45 | 0,91 | 1,14 | 0,16 | 0,20 | 1,20 | 1,51 | 3,74 | 4,70 | |
| 9 | 30 | | 37 | 9,52 | 68,10 | 85,59 | 1,37 | 1,72 | 0,25 | 0,31 | 2,09 | 2,63 | 7,43 | 9,34 | |
| 10 | 40 | | 39 | 9,58 | 67,44 | 84,76 | 1,49 | 1,87 | 0,27 | 0,34 | 2,20 | 2,76 | 8,17 | 10,27 | |
| 11 | 15 | 30 | 56 | 9,50 | 70,80 | 88,98 | 1,03 | 1,29 | 0,20 | 0,25 | 1,60 | 2,01 | 5,94 | 7,47 | |
| 12 | 30 | | 61 | 9,55 | 67,40 | 84,71 | 1,66 | 2,09 | 0,27 | 0,34 | 1,80 | 2,26 | 8,44 | 10,60 | |
| 13 | 40 | | 64 | 9,87 | 60,00 | 75,41 | 3,94 | 4,95 | 0,34 | 0,43 | 2,10 | 2,64 | 13,19 | 16,57 | |

хімічних й електрохімічних реакцій з утворенням SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - і S^{2-} -іонів.

Аналіз одержаних даних дає змогу висловити такі припущення. У перші хвилини електролізу за невисоких значень рН проходять реакції електрохімічних перетворень сульфідної і тіосульфатної сірки з утворенням великої гама продуктів, які вступають в хімічні і електрохімічні перетворення між собою та початковими речовинами з утворенням сірки та інших продуктів. Далі за рахунок зростання $\text{pH} > 9$ сірка втрачає термодинамічну стійкість і диспропорціонує, в основному, до сульфідної і сульфатної (тіосульфатної). Небаланс сірки (табл. 7.3) можна віднести до втрати сірки з газами та одержання інших, неідентифікованих нами, сполук.

Отже, під час проведення електролізу за низьких густин струму (до $15 \dots 17 \text{ А/дм}^2$) і за короткий час (до 5 хв) у розчинах досягається зниження вмісту сульфідної і тіосульфатної сірки в розчині й одержання елементної сірки. За вищих густин за рахунок збільшення рН і температури відбуваються хімічні й електрохімічні процеси, які призводять до утворення побічних продуктів (в основному $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і Na_2SO_4), які забруднюють поглинальний розчин [300].

Час електролізу і густина струму прямо та опосередковано впливають на швидкість і селективність окиснення хемосорбованого сірководню до сірки. Швидкість окиснення при збільшенні густини струму зростає й дорівнює $2,2 \dots 4,1 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Із зростанням часу цього вичерпного електролізу також зростає температура і рН, а селективність окиснення до сірки падає. Отже, час електролізу й густина струму дозволяють керувати селективністю.

7.2.3 Дослідження впливу густини струму на швидкість і селективність окиснення сірководню

Густина струму є одним з найважливіших факторів, який впливає на швидкість і селективність анодного окиснення. Крім інтенсифікації процесу і збільшення кількості продуктів, що виділяються на електродах за рахунок зростання густини струму, відбувається збільшення перенапруги виділення продуктів та зростання падіння напруги в електроліті [299].

Дослідження здійснювали в скляному електролізері відкритого типу, об'ємом 0,5 дм³. Для забезпечення швидких дифузійних процесів анодне окиснення здійснювали в турбулентному режимі. Досліджували вплив густини струму (0,5; 2,5; 5; 10; 15; 27 А/дм²) на швидкість і селективність окиснення до сірки. Результати досліджень представлені на рис. 7.2.

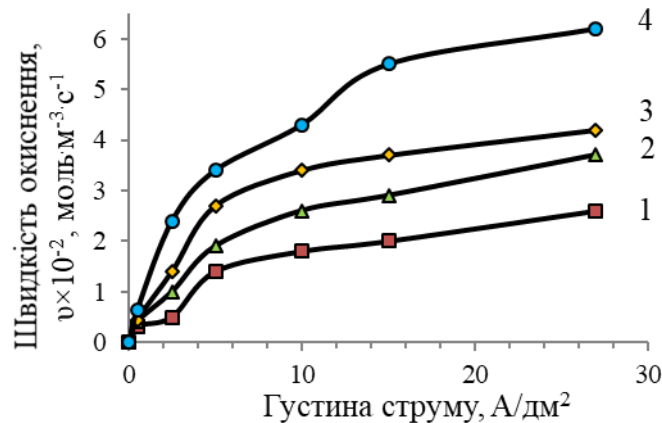


Рисунок 7.2 - Вплив густини струму на швидкість окиснення хемосорбованого сірководню за його концентрацій у розчині, г/дм³: 1 – 0,36; 2 – 0,72; 3 – 0,82 (содовий розчин); 4 – 1,11 (хінгідронний розчин)

Як показують результати досліджень, із зростанням густини струму зростає швидкість окиснення сірководню й чим вища його початкова концентрація, тим це зростання більше.

Густина струму впливає також на якість одержаної сірки. За низьких густин струму (до 2,5 А/дм²) утворюється дрібнодисперсна сірка, яка у вигляді маслянистої маси осідає на аноді і його «огортає». За густин струму більших ніж 2,5 А/дм² утворюється сірка більшої кристалічності, яка не тримається анода, під час електролізу відривається від нього й у вигляді пластивців плаває в розчині. За густин струму більших 15 А/дм² також утворюється дрібнодисперсна сірка, яка є значно світлішою за кольором, конденсується на електродах, стінках електролізера, затискачах тощо.

За підвищення густини струму більше 5 А/дм² спостерігається різке збільшення селективності окиснення хемосорбованого сірководню до сірки більше 95 %. За густини струму 0,5 А/дм² ця величина становить лише 57 %, що пов'язано з дисперсністю утвореної сірки.

Швидкість окиснення хемосорбованого сірководню у хінгідронному розчині з вмістом $0,5 \text{ г/дм}^3$ хінгідрону за всіх густин струму практично в 2...3 рази вища, ніж без нього (рис. 7.6). Це вказує на каталізуючу дію хінгідрону і його здатністю до анодного окиснення.

Збільшення швидкості окиснення за густин струму більших ніж 10 А/дм^2 призводить до зростання рН вище 9,0 і температури – вище $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Тому оптимальними значеннями густини струму для анодного окиснення хемосорбованого сірководню за його концентрації ($1...2 \text{ г/дм}^3$) є $10...12 \text{ А/дм}^2$.

7.2.4 Дослідження впливу складу содового розчину на швидкість окиснення сірководню й селективність його окиснення до сірки

Дослідження здійснювали в скляному бездіафрагмовому електролізері відкритого типу об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$, обладнаному перемішувальним пристроєм. Анодом служила платина ($0,03 \text{ дм}^2$), катодом – платинований титан. Содовими розчинами з різним вмістом (кг/м^3) натрію карбонату ($5, 10, 15 \text{ кг/м}^3$) абсорбували сірководень (до концентрацій, що не перевищували вміст за стехіометричним рівнянням реакції $\text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaHCO}_3 + \text{NaHS}$) і подавали на електроліз. Час електролізу становив 5 хв., густина струму - 15 А/дм^2 . Дослідження здійснювали за кімнатної температури. До, під час та після закінчення електролізу відбирали проби розчину, які за відомими методиками аналізували на вміст S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} та SO_4^{2-} . Після електролізу продукт відфільтровували та аналізували на вміст сірки [301].

Результати досліджень впливу концентрації компонентів розчину на швидкість окиснення хемосорбованого сірководню (ν) і селективність його окиснення до сірки (C_s) представлені в табл. 7.4. Як показують результати досліджень, швидкість анодного окиснення залежить від концентрації хемосорбованого сірководню та практично не залежить від вмісту натрію карбонату чи гідрогенкарбонату й дорівнює $0,01...0,02 \text{ моль H}_2\text{S}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. При збільшенні концентрації хемосорбованого H_2S в розчині для всіх досліджених концентрацій Na_2CO_3 підвищується швидкість його анодного окиснення.

Таблиця 7.4 - Вплив складу розчину на швидкість окиснення сірководню й селективність його окиснення до сірки

| № | Склад розчину, г/дм ³ | | Вміст S ²⁻ , г/дм ³ | | pH _{кін} | Селективність C _s , % | Швидкість окиснення, υ, моль/(м ² ·с) |
|----|----------------------------------|--------------------|---|------------|-------------------|----------------------------------|--|
| | Na ₂ CO ₃ | NaHCO ₃ | до е-зу | після е-зу | | | |
| 1 | 5 | - | 0,49 | 0,29 | 9,4 | 84,1 | 0,009 |
| 2 | | | 0,84 | 0,55 | 9,5 | 82,2 | 0,013 |
| 3 | | | 1,19 | 0,80 | 9,5 | 79,2 | 0,017 |
| 4 | 10 | - | 0,56 | 0,35 | 9,2 | 84,3 | 0,009 |
| 5 | | | 0,79 | 0,49 | 9,1 | 84,9 | 0,013 |
| 6 | | | 1,05 | 0,68 | 9,0 | 86,1 | 0,016 |
| 7 | | | 1,28 | 0,77 | 8,9 | 87,3 | 0,022 |
| 8 | 15 | - | 0,42 | 0,19 | 9,9 | 72,3 | 0,010 |
| 9 | | | 0,93 | 0,69 | 9,9 | 70,6 | 0,010 |
| 10 | | | 1,24 | 1,01 | 9,9 | 69,2 | 0,010 |
| 11 | 3 | 11 | 0,22 | 0,12 | 9,0 | 85,2 | 0,004 |
| 12 | | | 0,56 | 0,18 | 8,8 | 88,1 | 0,016 |
| 13 | | | 0,74 | 0,26 | 8,7 | 89,1 | 0,021 |
| 14 | | | 0,90 | 0,38 | 8,6 | 90,5 | 0,022 |

Згідно з рівнянням Фарадея, швидкість окиснення – це величина, яка пропорційна густині струму:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot i \cdot S \cdot \tau \Rightarrow v = \frac{m}{M \cdot \tau \cdot S} = \frac{i}{n \cdot F}, \quad (7.11),$$

де m - маса прореагованої речовини, кг; M - молярна маса, кг/кмоль; n - кількість електронів, F - число Фарадея, А·год, τ - час, с; S - площа анода, м²; i - густина струму, А/м².

Так як густина струму в умовах досліджень залишалась сталою, то швидкість окиснення також повинна залишитись постійною й становити ~ 0,0078 моль/(м²·с). Зростання швидкості окиснення в умовах досліджень можна пояснити тим, що, крім електрохімічного, протікає і хімічне окиснення сульфідної сірки киснем повітря. Тому при зростанні концентрації хемосорбованого сірководню в розчині збільшується швидкість його окиснення киснем повітря. Відомо [2], що окиснення сірководню киснем – повільний процес, який каталізується сполуками d-елементів. Очевидно, що в нашому випадку зростання швидкості окиснення хемосорбованого сірководню киснем повітря каталізується наявністю електродів з платини/платинованого титану.

Застосування концентрованих за натрію карбонатом (15 г/дм^3 і вище) розчинів призводить до зниження селективності окиснення, очевидно, через високе значення рН. Так як під час досліджень спостерігалось зростання рН в часі, а, як відомо, за рН більше 9 сірка диспропорціонує, тому використання розчинів з таким рН для одержання сірки не ефективне.

Часткова заміна в розчині натрію карбонату на натрію гідрогенкарбонат дає змогу знизити рН. Не дивлячись на те, що така заміна призводить до зниження поглинальної здатності розчину і до деякого збільшення витрат електроенергії на циркуляцію поглинального розчину, швидкість окиснення хемосорбованого сірководню залишається на тому ж рівні, і це вказує на можливість використання таких гідрогенкарбонат - карбонатних розчинів для очищення газів від сірководню.

Оптимальний ступінь насичення сірководнем поглинального розчину з вмістом компонентів в еквівалентному співвідношенні NaHCO_3 до Na_2CO_3 рівному 2...3 (загальна лужність $0,2 \text{ екв/дм}^3$) повинен складати 90...95% , що відповідає рН = 8...8,5. Селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню в сірку при цьому становить 88...91%. За якістю одержана сірка відповідає вимогам ГОСТ 127-76 сорт 9985. За більшого насичення розчинів сірководнем падатиме рушійна сила абсорбції та можлива часткова його десорбція на стадії регенерації розчину.

7.2.5 Дослідження впливу інтенсивності перемішування електроліту на швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню в содовому та хінгідронному поглинальних розчинах

Електрохімічні процеси, подібно до хімічних, можуть протікати у дифузійній, кінетичній і перехідній областях. Залежно від області протікання, на швидкість процесу визначальний вплив матимуть: інтенсивність перемішування, температура, склад електроліту тощо. Як правило, електрохімічні процеси проводять у кінетичній або перехідній областях. Дифузійні опори, які виникають біля анода чи катода, знімають шляхом перемішування, циркуляції електроліту

або механічним (чи іншим методом) очищення поверхні електродів. У джерелах літератури впливу інтенсивності перемішування для анодного окиснення розчинних сульфідів надають особливого значення, так як з цим чинником пов'язують дифузійний опір, що створює сірка, яка осідає на поверхні анода [159].

Дослідження впливу інтенсивності перемішування поглинальних розчинів здійснювали в лабораторному електролізері об'ємом 0,5 дм³. Розчин перемішували за допомогою скляної крильцевої механічної мішалки, змінюючи число обертів від 0 до 600 об/хв. Содовий (3 г/дм³ Na₂CO₃ і 11 г/дм³ NaHCO₃) та содово-хінгидронний (3 г/дм³ Na₂CO₃, 11 г/дм³ NaHCO₃ та 0,5 г/дм³ хінгидрону) поглинальні розчини насичували сірководнем і подавали в електролізер для анодного окиснення хемосорбованого сірководню. Час електролізу змінювали в межах 1...4 хв. залежно від інтенсивності перемішування. До, під час та після закінчення електролізу відбирали проби розчину, які за відомими методиками аналізували на вміст сульфідної, сульфідної та тіосульфатної сірки [197]. Після електролізу розчини фільтрували. Одержаний продукт промивали етиловим спиртом, висушували, зважували та аналізували на вміст сірки. Для кожного досліду розраховували матеріальний баланс за сіркою і баланс кількості витраченої електрики.

Інтенсивність перемішування визначали за числом обертів мішалки впродовж усього процесу перемішування, а також за часом максимального окиснення хемосорбованого сірководню до елементної сірки за постійної частоти обертання мішалки. Величиною інтенсивності вважали число Рейнольдса (Re), який розраховували за формулою

$$Re = \frac{n \cdot \rho \cdot d_m^2}{\mu}, \quad (7.12)$$

де d_m – діаметр мішалки, м; n - число обертів мішалки, с⁻¹; ρ - густина розчину, кг/м³; μ - в'язкість, кг/(с·м).

Як і очікувалось, із збільшенням інтенсивності перемішування швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню спочатку закономірно збільшується (табл. 7.5). Це пов'язано з тим, що при перемішуванні

поглинального розчину вирівнюється концентрація реагуючих речовин в об'ємі і біля поверхні електрода. Це забезпечує швидший підхід катіонів та аніонів до відповідних електродів та інтенсифікує теплові, масообмінні, хімічні та електрохімічні процеси під час електролізу.

За числа Рейнольдса 5700 і вище, для содового та хінгідронного поглинальних розчинів швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню до сірки зменшується. Утворюється незначна кількість побічного продукту. Це пояснюється, очевидно, тим, що збільшення інтенсивності перемішування усереднює температуру розчину, збільшує кількість захопленого розчином повітря та, відповідно, розчиненого кисню. За цих значень Re аналіз розчинів після електролізу показав наявність $Na_2S_2O_3$ і відсутність Na_2SO_3 .

Встановлено, що за досліджуваних умов максимальна швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню до елементної сірки в содовому й хінгідронному поглинальному розчині досягається за $Re_{ц} = 5500 \dots 5600$. Для хінгідронного поглинального розчину необхідно дещо інтенсивніше перемішування для досягнення максимуму швидкості окиснення хемосорбованого сірководню до сірки, що пов'язано з дещо більшою його в'язкістю та адсорбцією хінгідрону на поверхні електродів. Це впливає на дифузійний опір розчину під час електролізу.

Анодне окиснення сірководню до елементної сірки (за однакових умов) у хінгідронному розчині, порівняно з содовим, відбувається із більшою швидкістю (табл. 7.5). Це пов'язано із електрохімічними властивостями хінгідрону, зокрема його здатністю окиснюватись як електрохімічно, так і хімічно, та виступати у ролі окисника разом з анодним струмом.

Як показали результати досліджень, збільшення інтенсивності перемішування практично не впливає на швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню [303]. Тобто в умовах досліджень утворена сірка не створює дифузійного опору.

Це свідчить про те, що адгезія твердої сірки до платини є не великою, і, крім того, можливе очищення поверхні анода киснем, що електрохімічно

виділявся в процесі за досягнутої напруги електролізу. За Re вище 5700 селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню до сірки зменшується. Це можна пояснити зростанням рН в електролізері, інтенсивною турбулізацією розчину, кращою абсорбцією кисню з повітря (у розчині аналіз показав наявність $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (досліди 5,6 табл. 7.5) і не виключена можливість відновлення сірки на катоді, яка відцентровою силою відкидалась до нього.

Таблиця 7.5 - Вплив інтенсивності перемішування електроліту на швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню в содовому та хінгідронному поглинальному розчині

| № з/п | Re | Аналіз розчину | | | | | | Селективність окиснення до S^0 , % | Швидкість анодного окиснення, моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) |
|---------------------|------|----------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|---|----------------------------------|---|--|
| | | До електролізу | | Після електролізу | | | | | |
| | | рН | S^{2-} , г/дм ³ | рН | S^{2-} , г/дм ³ | $\text{S}_{\text{тіо}}$, г/дм ³ | S^0 , г/дм ³ | | |
| Содовий розчин | | | | | | | | | |
| 1 | - | 8,20 | 0,78 | 9,02 | 0,074 | 0 | 0,706 | 90,45 | 0,030 |
| 2 | 960 | | | 8,68 | 0,065 | 0 | 0,715 | 91,65 | 0,041 |
| 3 | 2740 | | | 8,72 | 0,054 | 0 | 0,726 | 93,02 | 0,052 |
| 4 | 5020 | | | 8,60 | 0,046 | 0 | 0,734 | 94,14 | 0,058 |
| 5 | 5890 | | | 8,78 | 0,033 | 0,008 | 0,725 | 92,92 | 0,043 |
| 6 | 7111 | | | 8,99 | 0,043 | 0,029 | 0,708 | 90,75 | 0,036 |
| Хінгідронний розчин | | | | | | | | | |
| 7 | - | 7,96 | 0,80 | 8,83 | 0,064 | 0 | 0,736 | 92,04 | 0,055 |
| 8 | 1430 | | | 8,76 | 0,057 | 0 | 0,743 | 92,89 | 0,074 |
| 9 | 3270 | | | 8,60 | 0,040 | 0 | 0,754 | 94,23 | 0,095 |
| 10 | 5351 | | | 8,47 | 0,030 | 0 | 0,770 | 96,25 | 0,103 |
| 11 | 5890 | | | 8,56 | 0,039 | 0,006 | 0,755 | 94,42 | 0,074 |
| 12 | 7111 | | | 8,86 | 0,050 | 0,018 | 0,732 | 91,56 | 0,065 |

7.2.6. Вплив концентрації хінгідрону на швидкість та селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню

Дослідження проводили на лабораторній установці, схема якої представлена на рис. 2.8 (розділ 2). Основним апаратом був електролізер з термостійкого скла об'ємом 0,5 дм³. Катодом служив платинований титан, анодом – платина. Постійними (раніше нами встановленими як оптимальні)

параметрами були: температура - 25⁰С, густина струму - 15 А/дм², час електролізу – 5 хв. Содовий поглинальний розчин з концентрацією натрію карбонату – 5, 10, 15 г/дм³ та хінгідрону 0, 0,5, 2, 5, 10 насичували сірководнем і подавали на електроліз для анодного окиснення хемосорбованого сірководню. Під час електролізу відбирали проби розчину, які за відомими методиками аналізували на вміст сульфідної та тіосульфатної сірки. Для кожного досліду розраховували матеріальний баланс і баланс кількості електрики.

Результати досліджень представлені в табл. 7.6. Швидкість окиснення хемосорбованого сірководню з вмістом Na₂CO₃ 5 г/дм³ за відсутності хінгідрону становить 3·10⁻² моль/(м²·с). У такому ж розчині з вмістом хінгідрону 0,5 г/дм³ швидкість окиснення є більша у 2...2,3 рази. За подальшого збільшення вмісту в поглинальному розчині як Na₂CO₃, так і хінгідрону швидкість окиснення хемосорбованого сірководню зменшується, що пов'язано із зміною рН розчину та протіканням побічних електрохімічних реакцій.

Селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню в сірку в содовому поглинальному розчині становить 90...93%.

Для забезпечення високої поглинальної здатності розчинів важливо забезпечити високу концентрацію соди в ньому. Однак за високої концентрації Na₂CO₃ у розчині і, відповідно, високих значень рН розчинів (більше 9,3), анодне окиснення хемосорбованого H₂S супроводжується розчиненням утвореної сірки, що призводить до зменшення селективності анодного окиснення.

Із збільшенням концентрації натрію карбонату у вихідному розчині від 5 до 10 г/дм³ зростає його поглинальна здатність щодо сірководню, а також швидкість анодного окиснення сірководню. Проте за концентрації натрію карбонату 15 г/дм³, як було показано раніше, спостерігається різке зменшення швидкості анодного окиснення сірководню за рахунок високого значення рН.

Логічно, що під час хемосорбції сірководню в процесі очищення газу рН содових розчинів зменшується (табл. 7.6). За однакового вмісту хемосорбованого сірководню в содовому розчині збільшення концентрації Na₂CO₃ зменшує селективність та швидкість анодного окиснення H₂S до сірки,

Таблиця 7.6 - Результати анодного окиснення хемосорбованого сірководню в поглинальних розчинах із різним вмістом хінгідрону

| № з/п | Розчин | | Аналіз розчину до і після електролізу, г/дм ³ | | | | | | | | | | | Швидкість анодного окиснення, моль/(м ² ·с) |
|-------|---------------------------------|------|--|------------------|---------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|--|
| | Склад, г/дм ³ | | рН | рН | | Na ₂ S | | | | Na ₂ S ₂ O ₃ | | | | |
| | Na ₂ CO ₃ | х/Г | | до електроролізу | після електроролізу | до електролізу | | після електролізу | | до електролізу | | після електролізу | | |
| | | | | | | Na ₂ S | S ²⁻ | Na ₂ S | S ²⁻ | Na ₂ S ₂ O ₃ | S ²⁺ | Na ₂ S ₂ O ₃ | S ²⁺ | |
| 1. | 5 | 0 | 10,60 | 7,89 | 9,90 | 4,20 | 1,19 | 2,75 | 0,8 | 3,95 | 1,6 | 3,95 | 1,6 | 3,0·10 ⁻² |
| 2. | 5 | 0,5 | 10,53 | 7,60 | 9,06 | 4,67 | 1,92 | 0,97 | 0,40 | 3,95 | 1,6 | 3,95 | 1,6 | 6,3·10 ⁻² |
| 3. | 5 | 2,0 | 10,44 | 7,65 | 9,88 | 4,90 | 1,19 | 2,96 | 0,39 | 3,95 | 1,6 | 3,95 | 1,6 | 4,0·10 ⁻² |
| 4. | 5 | 5,0 | 9,74 | 7,23 | 9,46 | 5,60 | 2,29 | 4,17 | 1,71 | 3,95 | 1,6 | 3,95 | 1,6 | 3,0·10 ⁻² |
| 5. | 5 | 10,0 | 9,72 | 7,20 | 9,06 | 5,35 | 2,19 | 4,47 | 1,83 | 3,95 | 1,6 | 3,95 | 1,6 | 1,9·10 ⁻² |
| 6. | 10 | 0 | 10,65 | 9,01 | 9,87 | 5,20 | 2,95 | 3,49 | 1,59 | 3,95 | 1,6 | 3,95 | 1,6 | 3,6·10 ⁻² |
| 7. | 10 | 0,5 | 10,54 | 9,66 | 10,31 | 4,97 | 2,04 | 1,42 | 0,58 | 3,95 | 1,6 | 3,95 | 1,6 | 7,3·10 ⁻² |
| 8. | 10 | 2,0 | 10,39 | 7,89 | 9,26 | 5,07 | 2,08 | 2,53 | 1,04 | 3,95 | 1,6 | 3,95 | 1,6 | 5,4·10 ⁻² |
| 9. | 10 | 5,0 | 10,12 | 7,56 | 9,35 | 9,94 | 4,08 | 7,99 | 3,28 | 3,95 | 1,6 | 3,95 | 1,6 | 4,0·10 ⁻² |
| 10. | 10 | 10 | 9,86 | 8,01 | 9,14 | 6,23 | 2,56 | 5,24 | 2,15 | 3,95 | 1,6 | 3,95 | 1,6 | 2,0·10 ⁻² |

що пов'язано із зростанням рН розчину. Встановлено, що максимальна швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню від рН содового розчину за відсутності хінгідронного окисника досягається за $\text{pH} = 8,2 \pm 0,3$.

рН содово-хінгідронних розчинів є меншим. За концентрації окисника до $0,5 \text{ г/дм}^3$ у розчинах соди ($5 \dots 10 \text{ г/дм}^3$) швидкість окиснення збільшується. Проте з подальшим збільшенням концентрації хінгідрону, швидкість анодного окиснення падає, що можна пояснити збільшенням небажаної сорбції окисника на електроді. Часткова заміна певної кількості натрію карбонату на натрію гідрокарбонат або його додаткове введення в розчин, дає можливість при збереженні необхідної лужності зменшити значення рН розчину. Це є важливо для забезпечення більшої повноти окиснення хемосорбованого H_2S до сірки.

Із збільшенням вмісту хемосорбованого сірководню в розчині з вмістом $\text{Na}_2\text{CO}_2 - 3 \text{ г/дм}^3$ і $\text{NaHCO}_3 - 11 \text{ г/дм}^3$ зростає селективність та швидкість його окиснення до елементної сірки. При цьому утворення помітної кількості натрію тіосульфату не спостерігається.

У розчинах, що містять натрію карбонат та гідрокарбонат, за вмісту хемосорбованого сірководню до 1 г/дм^3 спостерігається практично 100%-а селективність анодного окиснення до сірки. Із збільшенням концентрації хемосорбованого сірководню вихід елементної сірки зменшується, що може вказувати на недостатній час контактування (недостатній час електролізу). Так, за збільшення часу електролізу до 10 хв, спостерігається збільшення ступеня анодного окиснення хемосорбованого сірководню та утворення дрібнодисперсної сірки. Однак за більшого часу електролізу і низького вмісту хемосорбованого сірководню у розчині, спостерігався нагрів електроліту, а відтак збільшення температури розчину. Це особливо негативно впливає на селективність процесу анодного окиснення.

Отже, висока швидкість та селективність окиснення хемосорбованого сірководню в содовому розчині, відсутність або низька кількість хінгідрону в содовому поглинальному розчині створює можливість організації нового рідинно-фазового методу очищення газів від сірководню з анодним окисненням

хемосорбованого сірководню до сірки [304].

Важливим показником електрохімічних процесів є питомі витрати електроенергії на електроліз. Розрахунки показують, що за час електролізу 5 хв. і значень струму $I = i \times S = 15 \text{ А/дм}^2 \times 0,03 \text{ дм}^2 = 0,45 \text{ А}$, в електролізері окиснюється $0,8 \dots 1,0 \text{ г/дм}^3$ сульфідної сірки і, відповідно, така ж кількість сірки утворюється. За об'єму електролізера $0,5 \text{ дм}^3$ ця кількість дорівнює $0,4 \dots 0,5 \text{ г}$. Причому теоретична кількість сірки, яка може утворитись в електролізері :

$$m = \frac{E \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F} = \frac{32 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,45 \text{ А} \cdot 1/12 \text{ год}}{2 \cdot 26,8 \text{ А} \cdot \text{год}} = 0,022 \text{ г},$$

що приблизно у 20 разів менше. Це однозначно вказує на те, що відбуваються як електрохімічне, так і, в більшій мірі, хімічне окиснення сульфідної сірки.

Теоретичні питомі витрати електроенергії на електроліз за цих умов і середньої напруги на електролізері $U = 10 \text{ В}$ дорівнюють

$$W = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{m} = \frac{10 \text{ В} \cdot 0,45 \text{ А} \cdot 1/12 \text{ год}}{0,022 \text{ г}} = 17,045 \frac{\text{кВт} \cdot \text{год}}{\text{кг}} \text{ сірки.}$$

Такі великі витрати електроенергії на електроліз спричинені високим значенням напруги в лабораторному електролізері через високу міжелектродну віддаль 2 см.

7.3 Дослідження процесу анодного окиснення системи ХОС

Зважаючи на те, що швидкість окиснення хемосорбованого сірководню в хінгідронних розчинах зменшується і це пов'язано в основному з конкуренцією анодних процесів окиснення хемосорбованого сірководню й окиснення відновної форми ХОС, то основною метою цих досліджень було з'ясувати зміни, які відбуваються під час електролізу ХПР, який не містить сполук сірки.

Поглиняльний розчин без хемосорбованого сірководню можна одержати лише у випадку його окиснення (знешкодження) під час або після хемосорбції. Це можливо здійснити в абсорбері, використовуючи для хемосорбції сірководню з газу поглиняльний розчин з такою концентрацією хінгідрону, яка перевищує

необхідну за стехіометричним рівнянням окиснення сірководню системою ХОС, або окиснювати розчинений сірководень системою ХОС в реакторі-окиснювачі, який встановлювати після абсорбера сірководню з газу. У двох випадках необхідно здійснювати хінонооберт у системі ХОС за рахунок її окиснення, наприклад, в електролізері. На наш погляд, перший шлях призведе до більших втрат ХОС під час відділення й промивання одержаної сірки (такий варіант розглядався в роботах Знака З.О. і Калимона Я.А. [113,116]), а другий – до збільшення витрат на циркуляцію менш концентрованого за хінгідром розчину і на його окиснення в електролізері. Перевагою таких процесів, очевидно, буде застосування поглинального розчину, який не містить натрію тіосульфату, і, відповідно, має значно нижчу густину і в'язкість, що буде позитивно впливати на хемосорбційні процеси.

Електроліз хінгідронних розчинів, які не містили натрію тіосульфат, здійснювали, порівнюючи показники процесу до і після електролізу в електролізері без розділення і з розділенням електродного простору. Електроліз здійснювали в потенціостатичному режимі за потенціалів, які відповідали катодним пікам на кривих ЦВА, які знімали перед електролізом. Час електролізу - 5 хв., початкова температура розчину - 18 °С.

Склад та концентрації компонентів 2-ох досліджуваних розчинів складу Na_2CO_3 - Na_2CO_3 -хінгідрон були такі, г/дм³: 9,72-10-10 та 9,72-10-20, що відповідало мольному співвідношенню Na_2CO_3 до хінгідрону як 2:1 і 1:1, відповідно. Використовували як свіжоприготовлені, так і розчини з олігомеризованим хінгідромом (вистояний). Для олігомеризації розчинів, які одержували змішуванням компонентів, їх вистоювали 8 діб за доступу повітря при періодичному перемішуванні для стабілізації властивостей. Узагальнені результати досліджень електролізу зведено в табл. 7.7.

Результати підтверджують попередні дані й показують, що в розчині з олігомеризованим хінгідромом спостерігається нижче значення рН і вищий (менш від'ємний) стаціонарний потенціал, однак для олігомеризованого продукту їх приріст є дещо меншим. Після електролізу продукт у кожному розчині набуває

більш окисних властивостей.

Таблиця 7.7 – Узагальнені результати досліджень електролізу

| № | Розчин | До електролізу | | | Після електролізу | | |
|---------------------------|------------|----------------|---------|------------------------|-------------------|---------|------------------------|
| | | pH | ОВП, мВ | V _{т.е.} , мл | pH | ОВП, мВ | V _{т.е.} , мл |
| Свіжоприготовлений розчин | | | | | | | |
| 1 | 9,72-10-10 | 9,7 | -128 | 17,4 | 9,8 | -74 | 19,4 |
| 2 | 9,72-10-20 | 9,5 | -133 | 31,8 | 9,6 | -82 | 33,5 |
| Вистояний розчин | | | | | | | |
| 3 | 9,72-10-10 | 8,9 | -85 | 21,1 | 9,2 | -47 | 22,7 |
| 4 | 9,72-10-20 | 8,6 | -88 | 34,3 | 8,8 | -50 | 35,4 |

Окремо здійснили електроліз розчину №1 в електролізері з розділенням катодного й анодного просторів. Для розділення просторів електролізера використовували відпрацьовані мембрани хлорних електролізерів виробництва хлору й каустику на ТОВ «Карпатнафтохім» [202]. За своїм функціональним призначенням катіонообмінні мембрани хлорних електролізерів мали б забезпечити розділення катодного та анодного просторів електролізера для регенерації хінгідронного розчину, пропускаючи іон натрію з анодної в катодну зону [305]. При цьому значення pH у анодній зоні не мало би зростати і впливати на ОВП. Узагальнені результати досліджень представлені в табл. 7.8. Основний результат електролізу – збільшення концентрації окисної форми хінгідронного окисника в анодній зоні – було досягнуто на трьох зразках мембран.

Таблиця 7.8 - Узагальнені результати досліджень електролізу з використанням катіонообмінних мембран

| № | Мембрана | Струм, А | Загальна напруга, В | Аналіз аноліту | | | |
|---|----------|----------|---------------------|-----------------|------|--------|------------------------|
| | | | | Температура, °С | pH | ОВП, В | V _{т.е.} , мл |
| 1 | - | 8,1 | 9,4 | 25 | 9,8 | -0,074 | 19,4 |
| 2 | I | 8,1 | 9,9 | 26 | 9,05 | -0,058 | 22,3 |
| 3 | II | 8,1 | 10,1 | 27 | 9,05 | -0,059 | 22,2 |
| 4 | III | 8,1 | 10,0 | 26 | 8,95 | -0,065 | 21,9 |

Отже, порівняно з безмембранним електролізом, в аноліті після мембранного електролізу спостерігається майже така ж температура розчину, що спричинено додатковим опором мембрани, менші значення pH, що пов'язано з підкисленням анодного простору і відсутністю змішування з більш лужним

катодним простором, аноліт характеризується вищим (менш від'ємним) окисно-відновним потенціалом, що сприятиме селективному окисненню хемосорбованого сірководню до сірки. За час електролізу найвище значення окисної форми хінгідронного окисника, що характеризуємо кількістю сульфідного розчину, що витратився на потенціометричне титрування, досягнуто на зразку I (мембрана Нафіон N982WX).

Отже, дослідження показали, що здійснення електролізу систем ХОС дозволяє збільшити їхню окисну здатність, тобто регенерувати із збільшенням частки окисної форми ХОС. Так, розрахунки показують, що концентрація окисної форми ХОС у розчині 1 (табл. 8.9) під час електролізу збільшилась від $C_{\text{ох}} = \frac{C_{S^{2-}} \cdot V_{T.e}}{V_{\text{пр}}} = \frac{0,025 \cdot 17,4}{20} = 0,02175$ до $0,02425$ екв/дм³, тобто майже на 12 %. У мембранному електролізері цей процес дає змогу досягти ще вищих показників.

Тобто є реальні можливості здійснювати електрохімічну регенерацію систем ХОС у мембранних електролізерах [306]. Однак електрохімічні процеси в мембранних електролізерах вимагають підвищеної чистоти електролітів. Зрозуміло, що перед електролізом хінгідронного розчину повинно відбутись повне окиснення сульфідної сірки з одержання дрібнодисперсної сірки та її відділення від поглинального розчину. Як показує практика, необхідно передбачити також додаткове двостадійне фільтрування поглинального розчину перед подачею розчину на електроліз для повного відділення залишків сірки, який поступатиме з стадій її одержання

7.4 Дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином з високою концентрацією натрію тіосульфату

У попередньому розділі було показано, що кисень, який відновлює активність хінгідронного окисника-каталізатора під час регенерації поглинального розчину, на жаль, зумовлює протікання небажаної реакції з утворенням натрію тіосульфату, що призводить до зменшення виходу сірки :



Накопичення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у циркуляційному розчині призводить до збільшення густини і в'язкості поглинального розчину, а відтак до зменшення ступеня хемосорбції і коефіцієнта масопередачі [2]. Це вимагає частину ХПР виводити з системи й замінювати його свіжим (без $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Застосування для хемосорбції сірководню з газів поглинального розчину з високою $350\dots400 \text{ кг/м}^3$ концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дасть змогу використати відпрацьований поглинальний розчин як сировину для одержання полімерної сірки. У такому випадку основним завданням під час очищення газів від сірководню стане забезпечення технологічного режиму, за якого буде досягатись прийнятний (високий) ступінь очищення газів. У такому випадку процес очищення газів варто здійснювати за підвищених температур. А збільшення чи зменшення селективності окиснення сірководню до сірки чи натрію тіосульфату не буде мати вагомого значення.

Метою досліджень, представлених у цьому підрозділі, було вивчення хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином з високою концентрацією натрію тіосульфату, за яких відпрацьований тіосульфатовмісний розчин можна використати як сировину для одержання полімерної сірки, суттєво не знизивши ефективність очищення газів (ступінь хемосорбції сірководню з газу і коефіцієнт масопередачі). Використання відпрацьованого поглинального розчину з високою концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, як сировини для одержання полімерної модифікації сірки кислотним розкладом, значно спростить технологію очищення кисневмісних і безкисневих газів від сірководню хінгідронним методом.

Дослідження здійснювали на лабораторній установці (розділ 2, рис. 2.3). Встановлювали вплив на процес хемосорбції сірководню двох факторів - температури (в межах $291\dots328 \text{ K}$) та концентрації натрію тіосульфату в поглинальному розчині ($100\dots410 \text{ кг/м}^3$) [307-309].

Як показують результати досліджень (табл. 7.9), з підвищенням температури хемосорбції сірководню розчинами з концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до

Таблиця 7.9 - Дослідження впливу температури і концентрації натрію тіосульфату в поглинальному розчині на хемосорбцію сірководню з газу

| № | Концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, кг/м^3 | Температура, К | Маса поглинутого сірководню, $\text{Г} \cdot 10^7$, кг/с | Середня рушійна сила, ΔP , Н/м^2 | Коефіцієнт масопередачі, $\text{К} \cdot 10^5$, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ | Ступінь хемосорбції, α , % |
|----|--|----------------|--|---|--|-----------------------------------|
| 1 | 104,50 | 293 | 6,91 | 594,7 | 1,93 | 45,1 |
| 2 | | 303 | 8,02 | 567,1 | 2,35 | 52,3 |
| 3 | | 307 | 8,85 | 546,3 | 2,69 | 57,7 |
| 4 | | 311 | 8,97 | 543,3 | 2,75 | 58,5 |
| 5 | | 317 | 9,08 | 540,6 | 2,79 | 59,2 |
| 6 | | 323 | 9,34 | 534,1 | 2,91 | 60,9 |
| 7 | | 326 | 9,38 | 532,9 | 2,93 | 61,2 |
| 8 | 189,1 | 291 | 8,39 | 557,8 | 2,50 | 54,7 |
| 9 | | 297 | 8,71 | 549,8 | 2,64 | 56,8 |
| 10 | | 308 | 9,63 | 526,8 | 3,04 | 62,8 |
| 11 | | 313 | 9,63 | 526,8 | 3,04 | 62,8 |
| 12 | | 319 | 9,77 | 523,3 | 3,11 | 63,7 |
| 13 | | 325 | 10,12 | 514,5 | 3,27 | 66,0 |
| 14 | 278,8 | 293 | 8,13 | 564,4 | 2,39 | 53,0 |
| 15 | | 296 | 8,29 | 560,2 | 2,46 | 54,1 |
| 16 | | 303 | 8,46 | 555,9 | 2,53 | 55,2 |
| 17 | | 308 | 8,67 | 550,7 | 2,62 | 56,6 |
| 18 | | 314 | 8,61 | 552,3 | 2,59 | 56,1 |
| 19 | | 322 | 8,58 | 552,9 | 2,58 | 56,0 |
| 20 | | 328 | 8,49 | 555,2 | 2,55 | 55,4 |
| 21 | 338,2 | 291 | 7,97 | 568,2 | 2,33 | 52,0 |
| 22 | | 299 | 8,14 | 564,0 | 2,40 | 53,1 |
| 23 | | 308 | 8,20 | 562,5 | 2,43 | 53,5 |
| 24 | | 317 | 8,21 | 562,2 | 2,43 | 53,6 |
| 25 | | 324 | 7,99 | 567,7 | 2,34 | 52,1 |
| 26 | | 328 | 7,82 | 572,1 | 2,27 | 51,0 |
| 27 | 407,1 | 291 | 7,68 | 575,5 | 2,22 | 50,1 |
| 28 | | 297 | 7,79 | 572,7 | 2,26 | 50,8 |
| 29 | | 308 | 7,94 | 569,0 | 2,32 | 51,8 |
| 30 | | 313 | 7,86 | 570,9 | 2,29 | 51,3 |
| 31 | | 319 | 7,68 | 575,5 | 2,22 | 50,1 |
| 32 | | 325 | 7,38 | 582,9 | 2,11 | 48,2 |

200 кг/м³ спостерігається деяке збільшення ступеня хемосорбції сірководню та коефіцієнта масопередачі. Так, за підвищення температури в межах 291...313 К ступінь хемосорбції сірководню поглинальним розчином з концентрацією натрію тіосульфату 189,1 кг/м³ зростає від 54,7 до 62,8 %. Такі ж (подібні) залежності одержані в роботі [210]. Однак для розчинів з концентрацією натрію тіосульфату більше 200 кг/м³ із збільшенням температури ступінь хемосорбції дещо збільшується, а потім зменшується. Для таких розчинів максимальне значення ступеня хемосорбції досягалось за температури 303...308 К.

Як показують результати досліджень табл. 7.9, ступінь хемосорбції сірководню з підвищенням концентрації Na₂S₂O₃ у розчинах 200 кг/м³ і більше зменшується за всіх досліджених температур, при чому для концентрованіших розчинів різкіше. Так за температури 291 К ступінь хемосорбції H₂S поглинальним розчином з концентрацією Na₂S₂O₃ 189,1 кг/м³ дорівнює 54,7, а для 338,2 – 52,0. А за температури 308 К – 62,8 і 53,5, відповідно.

Пояснення отриманих залежностей можна здійснити на основі аналізу впливу температури і концентрації Na₂S₂O₃ на густину та в'язкість поглинального розчину (табл. 3.1, розділ 3) та розрахункові коефіцієнти дифузії обох газів у поглинальному розчині (табл. 7.10).

Результати показали, що подібно до роботи [210], збільшення концентрації натрію тіосульфату (у досліджуваних межах) призводить до збільшення густини та в'язкості розчину. Наприклад, зростання концентрації натрію тіосульфату на ~88% (159,3/300) за температури 313 К призводить до збільшення кінематичної в'язкості на ~37,7 % (1,036/1,427), а зростання температури на ~6,5% (294/313) за концентрації 300 кг/м³ – до зменшення в'язкості на ~26% (1,932/1,427). Тобто вплив температури також є значиміший.

Згідно з законом Фіка [136], швидкості дифузії кисню і сірководню у рідині дорівнюють добутку коефіцієнтів дифузії відповідного компоненту на градієнт його концентрації у дифузійному шарі. Останні множники практично не залежать від концентрації натрію тіосульфату в розчині, а коефіцієнти дифузії (D) за певної температури (T) обернено пропорційні динамічній в'язкості

розчину (μ), тобто пов'язані з кінематичною в'язкістю й густиною розчину.

Таблиця 7.10 - Вплив концентрації натрію тіосульфату і температури на в'язкість і коефіцієнти дифузії газів у поглинальному розчині

| № | Концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, кг/м^3 | Температура, К | Динамічна в'язкість, $\text{Па}\cdot\text{с}\times 10^3$ | Коефіцієнти дифузії, $\text{м}^2/\text{с}\times 10^9$ | |
|----|--|-------------------|--|--|--------------|
| | | | | H_2S | O_2 |
| 1 | 121,8 | 294 | 1,424 | 1,547 | 1,710 |
| 2 | | 303 | 1,248 | 1,966 | 2,173 |
| 3 | | 313 | 1,085 | 2,434 | 2,691 |
| 4 | 159,3 | 294 | 1,551 | 1,483 | 1,640 |
| 5 | | 303 | 1,372 | 1,888 | 2,088 |
| 6 | | 313 | 1,158 | 2,374 | 2,625 |
| 7 | 191,1 | 294 | 1,761 | 1,385 | 1,531 |
| 8 | | 303 | 1,525 | 1,807 | 1,998 |
| 9 | | 313 | 1,311 | 2,268 | 2,508 |
| 10 | 250,0 | 294 | 2,082 | 1,284 | 1,420 |
| 11 | | 303 | 1,767 | 1,699 | 1,879 |
| 12 | | 313 | 1,536 | 2,140 | 2,366 |
| 13 | 300,0 | 294 | 2,366 | 1,207 | 1,334 |
| 14 | | 303 | 1,987 | 1,619 | 1,790 |
| 15 | | 313 | 1,735 | 2,047 | 2,264 |

Примітка. Концентрація у розчині, кг/м^3 : Na_2CO_3 - 10, хінгідрону - 5.

Як показують попередні розрахунки, зростання концентрації натрію тіосульфату призводить до зменшення коефіцієнтів дифузії обох газів, причому абсолютні значення для кисню є вищими. Так, зростання концентрації натрію тіосульфату на $\sim 88\%$ ($159,3/300$) за температури 313 К зменшує розрахунковий коефіцієнт дифузії сірководню ($2,374/2,047$) і кисню ($2,625/2,264$) на $\sim 13,8\%$. Зростання температури на $\sim 6,5\%$ ($294/313$) за концентрації 300 кг/м^3 приводить до зростання коефіцієнтів дифузії на $\sim 69\%$ для сірководню ($1,207/2,047$) і кисню ($1,334/2,264$). Тобто вплив температури також є значиміший.

Отже підвищенням температури можна компенсувати негативний вплив збільшення густини і в'язкості поглинального розчину. При цьому зростають швидкості окиснення хемосорбованого сірководню як до сірки, так і до натрію тіосульфату [210], що позитивно вплине на хінонооберт, тобто процес переходу ХОС з відновної форми в окисну.

Однак при підвищенні температури відбувається зменшення розчинності газів. Так для системи $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ коефіцієнт фазового розподілу $m_{\text{рх}}(\text{H}_2\text{O})$ за 293 К дорівнює $490 \cdot 10^2$, за 303 – $617 \cdot 10^2$, а за 313 – $755 \cdot 10^2$ кПа, а для системи $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, відповідно, $44400 \cdot 10^2$, $48100 \cdot 10^2$ і $55600 \cdot 10^2$ кПа [138]. Тобто розчинність сірководню у воді в 100 і більше разів є вища, ніж кисню. З підвищенням температури розчинність обох газів зменшується, однак для кисню – у меншій мірі. Так, підвищення температури на $\sim 6,8\%$ (293/313), призводить до збільшення коефіцієнта розподілу, і, відповідно, зменшення розчинності сірководню на $\sim 54\%$, а кисню - на $\sim 25\%$. Розчинність газів у хінгідронному поглинальному розчині, у порівнянні з водою, за рахунок баластних компонентів і насичення сірководнем буде різко зменшуватись [138].

Підвищення температури понад 313 К і збільшення концентрації натрію тіосульфату в поглинальному розчині вище 350 кг/м^3 призводять до подальшого зменшення розчинності кисню і сірководню в поглинальному розчині. За рахунок цього погіршується хінонооберт, розчин повністю не регенерується, що підтверджувалось запахом сірководню за високих температур над концентрованим за натрію тіосульфатом (більше 350 кг/м^3) поглинальним розчином на виході з абсорбера. Це спричиняє необхідність проведення додаткової регенерації поглинального розчину в іншому апараті.

Отже, зниження ступеня хемосорбції сірководню при використанні поглинальних розчинів з високою концентрацією натрію тіосульфату можна компенсувати збільшенням температури. Так, приблизно однаковий ступінь хемосорбції сірководню 53...55% можна досягти при використанні поглинального розчину з вмістом натрію тіосульфату $189,1 \text{ кг/м}^3$ за температури 291 або 338,2 – за 308 К.

Очевидно, що здійснення цього процесу в ефективніших масообмінних апаратах (напр., абсорберах ГАКД) може розширити межі застосування максимальної концентрації натрію тіосульфату й температури.

Результати очищення газів від сірководню хінгідронним поглинальним розчином з високою концентрацією натрію тіосульфату показали, що продуктом

очищення може бути сірка у двох модифікаціях – дрібнодисперсна, що утворюється в процесі хемосорбції сірководню, і полімерна - при перероблянні відпрацьованого поглинального розчину. При цьому ефективність очищення газів від сірководню поглинальним розчином з високою концентрацією натрію тіосульфату за рахунок одночасного підвищення температури зменшується незначно. Очевидно, що зміною температури хемосорбції і концентрації натрію тіосульфату в поглинальному розчині можна збільшувати або зменшувати селективність процесу за сіркою чи натрію тіосульфатом. Корегування селективності окиснення технологічно можливо й доцільно здійснювати під час очищення безкисневих газів. Технологічна схема очищення безкисневих газів включає два основні масообмінні апарати : перший (абсорбер) – для очищення газів від сірководню, другий (регенератор) – для регенерації поглинального розчину. Згідно з технологією очищення безкисневих газів, основна кількість сірководню окиснюється саме в другому апараті й умови регенерації не впливають на умови очищення газу.

Одержані результати досліджень впливу температури і концентрації натрію тіосульфату на очищення кисневмісних газів можна буде лише з певним наближенням переносити на очищення безкисневих газів. У такому випадку (за відсутності кисню і, відповідно, хінонооберту), процес сорбції сірководню в абсорбері все ж буде залишатись хемосорбційним за рахунок взаємодії сорбованого сірководню з розчином соди й накопиченням його у зв'язаному виді NaHS (без окиснення). Зрозуміло, що ефект від прискорення абсорбції буде меншим, а вплив температури й концентрації натрію тіосульфату здебільшого буде визначатись умовами рівноваги. Результати дослідження впливу цих параметрів на селективність процесу окиснення хемосорбованого сірководню під час регенерації поглинального розчину представлені в розділі 5.

Проведені дослідження дають змогу рекомендувати для хемосорбції сірководню з газів поглинальний розчин з вмістом, кг/м^3 : натрію карбонату (соди) – 10, хінгідрону – 5, натрію тіосульфату – до 350 за одночасного підвищення температури процесу до 303...308 К. Це призводить до деякого на

(3...8%) збільшення виходу натрію тіосульфату й зменшення виходу дрібнодисперсної сірки в процесі, але дозволить безпосередньо використовувати відпрацьований поглинальний розчин як сировину для одержання полімерної сірки кислотним розкладом.

За таких умов у результаті очищення газів можна отримати 2 види високовартісної сірки й збільшити конкурентоздатність хінгідронного методу очищення газів від сірководню. Перший вид сірки – дрібнодисперсна, яку будуть одержувати під час очищення газу та використовувати, наприклад, у вигляді сільськогосподарських препаратів. Завдяки меншому розміру частинок сірки, одержаної під час очищення газів, ніж одержаної меленням грудкової сірки, ефективність цих препаратів є вища. Крім того, це усуває значні витрати на мелення сірки. Другий вид – полімерна сірка, яку можна одержувати під час утилізації (перероблення) відпрацьованого тіосульфатовмісного розчину. Наявність олігомерів хінгідрону у відпрацьованому розчині є корисною, так як впливає на збільшення стабільності полімерної сірки [33].

7.5. Дослідження впливу рН поглинального розчину на швидкість і селективність окиснення хемосорбованого сірководню

У поглинальному розчині за рахунок гідролізу Na_2CO_3 в поглинальному розчині наявна лужна компонента розчину NaOH :



Під час хемосорбції сірководню карбонатними розчинами хінгідрону NaOH переходить у натрію гідрогенсульфід:



Із збільшенням співвідношення $\text{NaHCO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$, як було показано вище, рН розчину знижується. Дослідження показують, що рН хінгідронного поглинального розчину до початку процесу хемосорбції сірководню можна підтримувати на рівні 8,5...10,2 (розділ 3). Під час насичення розчину сірководнем упродовж очищення газів його рН зменшується.

Під час регенерації насиченого сірководнем поглинального розчину киснем повітря натрію гідрогенсульфід окиснюється в основному до сірки, і регенерується NaOH. Деяка частина NaHS у розчині окиснюється до Na₂S₂O₃. За рахунок накопичення Na₂S₂O₃ відбувається незначне зниження рН поглинального розчину. Отже, чим вищий ступінь перетворення хемосорбованого сірководню в сірку, тим менше знижується рН розчину.

На рН поглинального розчину впливає також ступінь сорбції CO₂, який часто міститься в газах поряд з H₂S, а відтак співвідношення NaHCO₃ і Na₂CO₃ у поглинальному розчині і ступінь декарбонізації ХПР тощо.



Отже, в хінгидронному методі очищення газів від сірководню є достатня кількість різних чинників, що дають змогу підтримувати бажане значення рН поглинального розчину. При тому збільшення концентрації натрію карбонату буде сприяти збільшенню поглинальної здатності ХПР, а зменшення співвідношення Na₂CO₃ : NaHCO₃ – зростанню селективності окиснення хемосорбованого сірководню до сірки через зменшення рН і зростання ОВП поглинального розчину [310].

Дослідження впливу рН на швидкість окиснення хемосорбованого сірководню та ступінь перетворення хемосорбованого H₂S в сірку здійснювали в горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами (рис. 2.3, розділ 2). Для проведення досліджень готували хінгидронні поглинальні розчини із різним значенням рН, регулюючи це значення зміною співвідношення Na₂CO₃: NaHCO₃. Поглинальні розчини з однаковим вмістом хемосорбованого сірководню й різними значеннями рН подавали почергово в абсорбер ГАКД, у якому за ізотермічних умов здійснювали окиснення хемосорбованого H₂S киснем повітря. Постійними параметрами досліджень були: концентрація хемосорбованого H₂S в поглинальному розчині – 0,85 кг/м³; об'єм регенованого розчину – 8·10⁻³ м³; кількість ковшоподібних диспергаторів – 2 шт; лінійна швидкість обертання кінців диспергаторів – 10 м/с; температура регенерації – 293 К; витрата повітря на регенерацію – 1·10⁻³ м³/с; загальна лужність розчину (Na₂CO₃ + NaHCO₃) –

380 екв/м³; склад інших компонентів поглинального розчину: хінгидрон – 5 кг/м³ і Na₂S₂O₃ – 200 кг/м³. Для визначення часу окиснення хемосорбованого H₂S наприкінці процесу відбирали проби розчину й аналізували на вміст сульфід-іонів. Результати досліджень подані у табл. 7.11.

Таблиця 7.11 - Результати досліджень впливу рН хінгидронного поглинального розчину на кінетику окиснення хемосорбованого сірководню

| № з/п | Характеристики розчину | | | | | Ступінь перетворення хемосорбованого H ₂ S в сірку, % | Час окиснення хемосорбованого сірководню, с | Швидкість окиснення хемосорбованого H ₂ S, кг/(м ³ ·с) · 10 ⁴ |
|-------|--|---|------|---------------------------------------|------|--|---|--|
| | до хемосорбції сірководню | | | після окиснення | | | | |
| | Na ₂ CO ₃ , екв/м ³ | NaHCO ₃ , екв/м ³ | рН | загальна лужність, екв/м ³ | рН | | | |
| 1. | 380 | 0 | 10,2 | 332,0 | 9,70 | 4,0 | 220 | 3,35 |
| 2. | 290 | 90 | 9,82 | 333,9 | 9,41 | 7,8 | 295 | 2,51 |
| 3. | 220 | 160 | 9,48 | 334,8 | 9,10 | 9,6 | 312 | 2,37 |
| 4. | 154 | 226 | 9,26 | 352,6 | 8,97 | 45,3 | 242 | 3,05 |
| 5. | 92 | 288 | 9,07 | 366,6 | 8,89 | 73,2 | 175 | 4,22 |
| 6. | 32 | 358 | 9,00 | 374,4 | 8,85 | 88,9 | 141 | 5,23 |
| 7. | 27 | 363 | 8,95 | 375,0 | 8,81 | 90,0 | 139 | 5,30 |

Аналіз результатів показує, що при окисненні хемосорбованого сірководню в поглинальному розчині за рН = 10,2...9,5 практично весь хемосорбований сірководень перетворюється у Na₂S₂O₃ і дуже мало (4...10%) у сірку. Різке збільшення ступеня перетворення хемосорбованого сірководню в сірку спостерігається за рН нижче значень 9,1. За рН = 8,95 поглинального розчину, що поступає на хемосорбцію, ступінь перетворення хемосорбованого сірководню у сірку дорівнює ≈ 90%.

Іншим важливим показником кінетики окиснення хемосорбованого сірководню є швидкість його окиснення до сірки й Na₂S₂O₃. Аналіз одержаних результатів показує, що із зниженням рН поглинального розчину від 10,2 до 8,9 швидкість окиснення хемосорбованого сірководню спочатку дещо падає, а далі різко зростає. Це зростання відбувається за рахунок збільшення

швидкості окиснення хемосорбованого сірководню до сірки.

Отже, проведені дослідження показали, що рН поглинального розчину при очищенні безкисневих газів від сірководню з одержанням сірки потрібно підтримувати не вище 8,8...8,9, що забезпечується відносно високою концентрацією NaHCO_3 порівняно з Na_2CO_3 у поглинальному розчині. Для спрямування процесу на одержання натрію тіосульфату варто використовувати поглинальні розчини з високим рН.

7.6 Висновки до розділу

1. При електролізі содового та содово-хінгдронного поглинальних розчинів, що містять хемосорбований сірководень, одночасно відбуваються процеси окиснення сульфідної сірки з утворенням елементної сірки, натрію тіосульфату, натрію сульфіту та натрію сульфату. Швидкість того чи іншого процесу залежить від режиму електролізу, складу поглинального розчину, ступеня насичення поглинального розчину сірководнем, температури, матеріалу електродів тощо.
2. Окиснення хемосорбованого сірководню у содовому поглинальному розчині на платинованому титані (анод) до елементної сірки з високими виходом і швидкістю досягається за таких режимів: густина струму - 10...15 А/дм²; температура - 30...35⁰С; час електролізу – 15 хв; рН поглинального розчину до насичення сірководнем – 8,5...8,7; після насичення – 7,3...7,5; загальна лужність поглинального розчину – 0,5...2,0 моль/дм³.
3. Окиснення хемосорбованого сірководню в содово-хінгдронному поглинальному розчині на платинованому титані (анод) до елементної сірки з високими виходом і швидкістю досягається за таких режимів: густина струму 15...17 А/дм²; температура - 25...30⁰С; час електролізу 4...5хв.; рН поглинального розчину до насичення сірководнем - 8,5...9,0, після насичення - 7,1...7,3; загальна лужність поглинального розчину 0,1...0,15 моль/дм³.
4. Максимальна селективність анодного окиснення хемосорбованого

- сірководню до елементної сірки (100%) досягається за низьких концентрацій хемосорбованого сірководню.
5. Окиснення хемосорбованого сірководню в содовому (без хінгідрону) поглинальному розчині на платинованому титані (анод) до сірки протікає з високим виходом, однак з меншою (у 2...3 рази) швидкістю, ніж у содово-хінгідронному розчині.
 6. Низькі значення рН поглинального розчину (8,7 і менше), за яких швидкість та селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню є максимальна, досягаються за рахунок введення у поглинальний розчин натрію гідрогенкарбонату.
 7. Для зменшення побічних процесів при анодному окисненні хемосорбованого сірководню необхідно розділяти за допомогою діафрагм чи мембран анодний і катодний простір електролізера.
 8. Із збільшенням інтенсивності перемішування (до $Re = 5500...5600$) содового та содово-хінгідронного розчинів зростає швидкість анодного окиснення хемосорбованого сірководню за рахунок зменшення дифузійного опору; подальше збільшення інтенсивності перемішування призводить до збільшення швидкості утворення побічного продукту окиснення – натрію тіосульфату.
 9. Високі селективність та швидкість окиснення хемосорбованого сірководню як у содовому, так і в содово-хінгідронному поглинальних розчинах дають підстави стверджувати про можливість організації мокрого содового чи содово-хінгідронного методу очищення газів від сірководню з анодним окисненням хемосорбованого сірководню до сірки.
 10. Під час окиснення сульфідної сірки на аноді відбувається одержання сірки як в розчині, так і на поверхні аноду. Під час електролізу ХПР, насиченого сірководнем цей процес блокує окиснення відновної форми хінгідрону, що негативно впливає на процес регенерації розчину. Запропоновано розділити стадії окиснення гідрогенсульфід-іону і відновної форми ХОМ, при тому гідрогенсульфід-іон окиснювати хімічно електрохімічно регенованою системою ХОС.

11. Залежно від складу хінгідронного розчину, після електролізу на 12...30 % зростає концентрація окисної форми ХОС під час електролізу розчинів без вмісту сполук сірки.
12. За своїм функціональним призначенням мембрани хлорних електролізерів можуть забезпечити розділення катодного і анодного просторів електролізера для регенерації хінгідронного розчину, пропускаючи іон Натрію з анодної в катодну зону. Електроліз поглинального розчину в модельному непроточному коміркового електролізері з катіонообмінними мембранами різних типів за контрольованого потенціалу показав, що відпрацьовані мембрани можна використовувати для процесу електрохімічної регенерації хінгідронного поглинального розчину. Розділення катодного й анодного просторів дає змогу одержати підвищену концентрацію окисненої форми окисника в анодній і, відповідно, нижчу концентрацію відновної форми в катодній зоні.
13. Застосування хінгідронного розчину з високою концентрацією натрію тіосульфату ($\sim 350 \text{ кг/м}^3$) за підвищеної температури 303...308 К не значно знижує показники хемосорбції сірководню з газів. За рахунок утилізації такого відхідного тіосульфатовмісного розчину і одержання цінної полімерної сірки є можливість підвищення конкурентоспроможності хінгідронного методу.
14. Під час окиснення хемосорбованого сірководню в поглинальному розчині за $\text{pH} = 10,2 \dots 9,5$ практично весь хемосорбований сірководень перетворюється у $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і дуже мало (4...10%) у сірку. Різке збільшення ступеня перетворення хемосорбованого сірководню в сірку спостерігається за pH нижче значень 9,1. За $\text{pH} = 8,95$ поглинального розчину, що поступає на хемосорбцію, ступінь перетворення хемосорбованого сірководню у сірку дорівнює $\approx 90\%$.

Основні положення цього розділу викладено в публікаціях [9, 12, 15, 24, 25, 27, 28, 34, 35, 41, 46, 67].

РОЗДІЛ 8

РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ ОЧИЩЕННЯ РІЗНИХ БЕЗКИСНЕВИХ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ ХІНГІДРОННИМ МЕТОДОМ

Як вже вказувалось, очищення природних, технологічних і паливних газів від сірководню є актуальним світовим завданням з точки зору енергетики, екології, захисту від корозії, ресурсного забезпечення промисловості країн різноманітною вуглеводневою сировиною, а також сіркою, сульфатною кислотою чи іншими сірковмісними продуктами. За рахунок перспектив виробництва відновлювальних джерел енергії й розвинутої транспортної інфраструктури Україна також включена в Європейські плани з одержання зеленого водню (Green Deal) [311], у т.ч. з біогазу. В Україні також відкриті великі родовища в шельфовій зоні Чорного й Азовського морів, експлуатація яких буде вимагати залучення простих і ефективних технологій очищення їх від H_2S . Для нас успішне вирішення вищезгаданого питання пов'язане також з енергетичною незалежністю держави.

На основі проведених досліджень, представлених у попередніх розділах роботи, розроблено ряд технологій очищення газів від сірководню хінгідронним методом, які були адаптовані до умов очищення природного газу Локачинського родовища (с. Локачі Волинської обл.), попутного нафтового газу родовища Прорва (Республіка Казахстан), регенераційного газу МЕА установок сіркоочищення коксового газу на ПАТ «Алчевський коксохімічний завод», піролізного газу ТзОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш), біогазу біогазового заводу (БГЗ) ТОВ «Гудвеллі Україна» (с. Копанки Івано-Франківської обл.), вуглеводневого газу установки сповільненого коксування ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» (м. Надвірна Івано-Франківської обл.).

Технологічні схеми очищення природних і технологічних газів сірководню хінгідронним методом повинні принципово відрізнятися від схеми очищення вентиляційних газів, так як вуглеводневі гази мають жорсткі обмеження по

вмісту кисню, тому стадії хемосорбції сірководню поглинальним розчином під час очищення газу й хемосорбції кисню під час регенерації розчину повинні бути розділені та здійснюватися у різних апаратах. Так, згідно з Кодексом газотранспортної системи [312], у природному газі, що подається в магістральні трубопроводи, вміст сірководню повинен бути менший $0,006 \text{ г/м}^3$, а кисню – менше $0,02 \%$ об. Згідно з міждержавним ГОСТ 5542-87 “Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения” [313] вміст сірководню у природних паливних газах повинен бути менший $0,020 \text{ г/м}^3$, а кисню – менший 1% об.

Розроблено 4 основні варіанти схем, які відрізняються за умовами очищення (під тиском чи за невисокого надлишкового тиску та за величиною (ступеня очищення) залишкової концентрації H_2S в розчині (20 чи $6,7 \text{ мг/м}^3$) та за основним продуктом очищення (сірка чи натрію тіосульфат та сірка). Відмінність схем за умовами очищення полягає у використанні різних апаратів для очищення - абсорбер ГАКД чи барботажний тарілковий абсорбер та застосування одно- чи двохстадійної очистки. Відмінність схем за основним продуктом очищення полягає в способах регенерації ХПР - хімічна чи напівелектрохімічна й, відповідно, апаратами для регенерації – абсорбер ГАКД чи змішувач-окиснювач й електролізер.

8.1 Очищення природного газу від сірководню

Використання хінгідронного методу до очищення природного газу було вперше здійснено для проектування дослідно-промислової установки очищення від сірководню природного газу родовища Велика Горожанка Львівської області, продуктивністю 12000 м^3 газу/добу. Вміст сірководню в газі становив $2400 \dots 4800 \text{ мг/м}^3$, статичний тиск газу в свердловинах - $1,2 \text{ МПа}$, відносна вологість газу - 100% , температура $278 \dots 293 \text{ К}$ [210].

Для очищення сірководневмісного природного газу під тиском був запропонований абсорбер насадкового типу. Поглинальний розчин із абсорбера

під тиском подавали в регенератор. Окиснення відновної форми хінгідрону відбувалось у регенераторі киснем повітря. Дрібнодисперсну сірку, яка утворюється в регенераторі, виділення якої здійснюють фільтрацією поглинального розчину на нутч-фільтрі або флотацією. Фільтрат разом з промивним розчином повертали в циркуляційну місткість, а вологий осад сірки (частково промитий) накопичували. Було показано, що кількістю води на неповне промивання можна підтримувати баланс води в системі та виводити із неї потрібну кількість побічного продукту – натрію тіосульфату.

Подібну схему нами було запропоновано для очищення природного газу Локачинського газового родовища Волинської обл. [280,287,314]. Це родовище належить до Волино-Подільської нафтогазоносної області Західного нафтогазоносного регіону України. Розташоване у Волинській обл. на відстані 48 км від Луцька та 4 км від смт. Локачі [315]. Родовище введено в експлуатацію 12 березня 2003 року. Експлуатацію родовища здійснює Локачинський цех з видобутку нафти, газу та конденсату (Локачинський нафтогазопромисел) газопромислового управління «Львівгазвидобування» НАК «Нафтогаз України». Родовище було відкрите ще 1979 року, але фактично його не розробляли через високий вміст у природному газі сірководню та меркаптанів. Науково-технічний проект експлуатації родовища розробили спеціалісти УкрНДІгаз (м. Харків). Згідно з розробленим проектом, планувалось очищення 700000 $\text{nm}^3/\text{добу}$ природного газу з вмістом 1,6...1,8 $\text{г}/\text{м}^3$ (max 5) сірководню, термін експлуатації родовища складав 20 років.

Локачинський газовий промисел - це комплекс з 28 газових свердловин та установки комплексної підготовки (очистки) видобутого природного газу. На родовищі застосовують адсорбційний метод очищення та осушення газів, який здійснюють з використанням адсорбентів–цеолітів. Використовують технологію й устаткування компанії BSI Industries (США). Технологія осушення та очищення полягає в пропусканні газу ($P = 2,9 \text{ МПа}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) через 3 паралельно працюючі адсорбційні колони (сумарним об'ємом 25,9 м^3), які заповнені цеолітами марок UOP TYPE 5A-50 і D-201 (завантаження 15 т на абсорбер).

Через обмежену сорбційну здатність цеолітів їх потрібно регенерувати. Для цього одну з адсорбційних колон після насичення цеолітів сірководнем перемикають на регенерацію, яку здійснюють за високих температур (300 °С) частиною (згідно з проектом 10%) очищеного природного газу. Колони поперемінно працюють в режимі роботи: абсорбція - регенерація – охолодження (перемикання через 24 год).

Під час регенерації цеолітів, згідно з чинною технологією очищення, з них виділяється корозійно агресивний «кислий» газ із значним вмістом сірководню, який не можна направляти в газові магістралі. Проекти змішування цього газу з чистим природним також не вирішують проблеми [316,317].

Для використання енергетичних властивостей цього газу його спалюють на Локачинській ГТЕС - газотурбінній електростанції. Електростанція складається з двох генераторних установок Centaur-50 (фірми Solar Turbines, Inc.) потужністю 4.4 МВт кожна. Установа виробляє 110 млн. кВт·год електроенергії. Основну частину (до 95%) виробленої електроенергії направляють у мережу.

Під час спалення природного газу з сірководнем виділяються 2 основні продукти згорання такого газу - вуглекислий і сірчистий газ, які разом з іншими продуктами викидаються через вихлопну трубу (30 м) і створюють шкідливий вплив на здоров'я людей та довкілля.

На сьогодні на родовищі видобувають і переробляють значно менше газу, ніж передбачено проектом, а саме 78 тис.м³/добу або 28 млн. м³/рік газу (дані за літо 2017р.). Незважаючи на значне зменшення видобутого газу від прогнозованого об'єму, на регенерацію цеолітів подають 10% від проектної кількості газу, а саме 69,6 тис. м³/добу. Решту очищеного газу використовують у смт. Локачі та для власних потреб.

Основним недоліком чинної технології є те, що очищення газу здійснюють без утилізації сірководню, а одержання вартісної сірки може здешевити собівартість видобування газу. Розрахунки показують, що під час такого «очищення» газу на ГТЕС орієнтовно спалюється $1,6 \text{ г/м}^3 \times 28 \text{ млн. м}^3/\text{рік} = 44,8 \text{ т/рік}$ сірководню й викидається в атмосферу $84,3 \text{ т/рік SO}_2$. Підприємство

має дозвіл на викиди шкідливих речовин. Однак використання хінгідронної технології очищення газу дало б змогу одержувати 42,2 т/рік дрібнодисперсної сірки, що за рахунок її реалізації за середньою ціною 200\$ дало б змогу зменшити річні затрати на очищення на 8440 \$.

Нами було запропоновано застосування хінгідронної технології для очищення природного газу Локачинського родовища у двох варіантах:

- очищення регенераційного газу;
- очищення природного газу родовища.

За першим варіантом, газ після колон регенерації цеолітів і перед подачею у ГТЕС направляють в абсорбер, у якому сірководень з нього поглинають ХПР, і вже очищений газ направлятимуть у піч на спалювання. Під час використання цього методу очищення докільля не буде забруднюватись сірководнем і продуктами його горіння. Продукт очищення – дрібнодисперсна сірка - може використовуватись в сільському господарстві для боротьби з шкідниками. За другим варіантом, природний газ повністю подають на очищення хінгідронним методом. Відпадає необхідність у застосуванні печі й газотурбінної установки. Очищений газ направляють в магістраль. Так як продуктивність родовища постійно падає, то вже в скоро практично весь газ потрібно буде повертати й циркулювати в системі очистки. Тому пріоритет має другий шлях - очищення природного газу Локачинського газового родовища.

Для очищення природного газу Локачинського газового родовища Волинської обл., запропоновано використати схему з барботажами абсорберами та хімічною регенерацією ХПР. Для проектування й розрахунків процесу [318] (очистка всього потоку газу) були прийняті такі вихідні дані : витрата газу на очищення - 700 тис. м³/год, вміст в ньому H₂S – 2 г/м³.

До недоліків хінгідронного, як і інших рідинно-фазних окисних методів, відносять низьку поглинальну здатність розчинів, у порівнянні з традиційними в газовій промисловості етаноламіновими (МЕА, МДЕА) розчинами. Тому використовували концентрований за компонентами поглинальний розчин такого складу, кг/м³: Na₂CO₃ – 30; Na₂S₂O₃ – 350; хінгідрону – 5,0; NaHCO₃ – 10. Ступінь

окиснення H_2S до S – 0,90; до $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0,10.

Згідно з матеріальним балансом, під час очищення газу утворюється 35,3 кг/год $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який треба вивести з очисного циклу з поглинальним розчином 0,1 м³/год. З цим розчином буде також виводитись, кг/год: Na_2CO_3 2,9; хінгідрону 0,5; H_2O 80,8; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 35,27; сірки 271,45; NaHCO_3 1,079. Одержимо сірчаний кек 392,0 кг/год з вологовмістом $(271,454/392,0) \times 100\% = 69,2\%$. Після відділення сірки відпрацьований поглинальний розчин накопичують і передають на установку одержання полімерної сірки, а одержану сірку - реалізують.

Розрахунки необхідного обладнання показали, що для хемосорбції сірководню до залишкової концентрації 20 мг/м³ потрібно використати вертикальну тарілкову колону діаметром 1,0 м, висотою 3,4 м і числом тарілок 7 шт, а для регенерації поглинального розчину - абсорбер ГАКД діаметром 3,0 м і довжиною 4,0 м.

8.2 Очищення піролізного газу нафтохімічного підприємства

На олефіновому виробництві ТзОВ "Карпатнафтохім" (колишнє ЗАТ «Лукор», АТ «Оріана», ВО «Хлорвініл» м. Калуш, Івано-Франківської обл.) передбачено здійснювати очищення піролізного газу від «кислих» (H_2S і CO_2) компонентів на установках МЕА (основне очищення) і лужної промивання (доочищення), а переробку концентрованого сірководню в сірку - на установці Клауса. У зв'язку з використанням у виробництві олефінів сировини з низьким вмістом сірки й зменшенням вмісту сірководню в піролізному газі, на підприємстві відмовилися від установок МЕА і Клауса.

У результаті лужного промивання (0,5...10% NaOH) піролізного газу утворюються сульфідно-лужні стоки, які не знаходять застосування і вимагають знешкодження [85,204]. Нами було запропоновано 2-а шляхи вирішення цієї проблеми: перший - кардинальний спосіб усунення проблеми знешкодження сульфідно-лужних стоків, тобто заміна лужної промивки пірогазу хінгідронним методом очищення. Впровадження хінгідронної технології дозволило б

виключити стадію знешкодження сульфідно-лужних стоків, використовувати наявне обладнання схеми лужного промивання газу, отримувати важливий і необхідний продукт – дрібнодисперсну сірку [282].

У рамках госпдоговору № 6982 було проведено дослідження кінетики окиснення сульфідів у відпрацьованих лугах виробництва «Поліолефін» з розробкою «Технологічного регламенту (разового) для проектування установки знешкодження сульфідів у відрацьованих лугах виробництва “Поліолефін” ЗАТ “Лукор” (Додаток Б) та дослідження очищення піролізного газу хінгідронним методом. Хінгідронна технологія стала предметом розгляду Науково-технічної ради підприємства (Додаток В).

Для хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином було запропоновано використати наявне масообмінне обладнання – абсорбери лужної промивки пірогазу ($D = 2450$ мм; $H = 12930$ мм; ковпачкові тарілки - 11 шт. та $D = 2450$ мм; $H = 34620$ мм; ковпачкові тарілки - 26 шт.).

Вуглеводневі компоненти піролізного газу, як було показано в розділах 5 і 6, не впливають на процес очищення газів від сірководню. Однак, для запобігання забруднення навколишнього середовища вуглеводнями й продукту очищення газів – сірки - в промислових процесах потрібно застосовувати або попередню очистку газів від вуглеводнів або проводити стадію хемосорбції при підвищених температурах для запобігання їх конденсації.

Принципова технологічна схема очищення піролізного газу від сірководню і вуглекислого газу представлена на рис. 8.1. Стиснення (компримування) пірогазу здійснюють п'ятиступеневим трикорпусним відцентровим турбокомпресором типу 08МНЗА продуктивністю 110 т/год на першому та 94 т/год на п'ятому ступені. Лужне промивання здійснюють між 4-им і 5-им ступенями компримування. Пірогаз з тиском від 850 до 950 кПа і температурою від 29 до 35 °С поступає на всмоктування четвертого ступеня компресора (1), стискується до тиску від 1650 до 1850 кПа (температура від 80 до 90 °С), а далі охолоджується в холодильнику (2) водою і подається в сепаратор (3), де від пірогазу відділяють вуглеводні та воду [289].

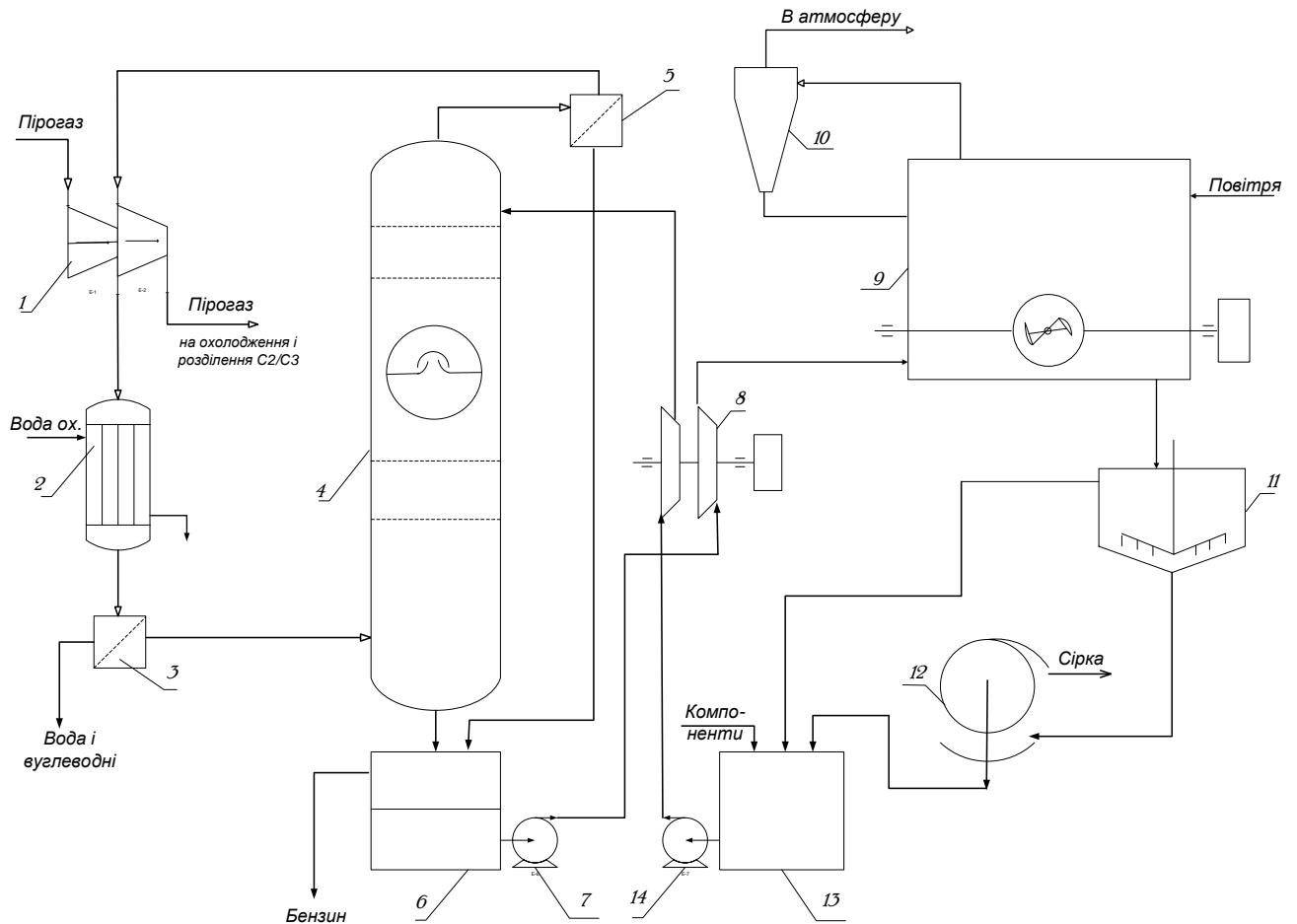


Рисунок 8.1 - Принципова технологічна схема очищення піролізного газу від сірководню і вуглекислого газу (позначення в тексті)

Пірогаз з сепаратора подають на очистку від H_2S і CO_2 в нижню частину тарілкового абсорбера (4), а у верхню частину – ХПР складу, кг/м^3 : Na_2CO_3 – 20, хінгідрон – 5, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 300. В абсорбері за температури 30°C відбувається протитечійний процес хемосорбції сірководню. Хемосорбований сірководень частково окиснюється окисною формою ХОС до сірки. Очищений до залишкової концентрації сірководню 7 мг/м^3 і вуглекислого газу 2 мг/м^3 піролізний газ подають у сепаратор (5), де проходить відділення від пірогазу рідкої фази. Рідину з сепаратора періодично виводять у ємкість (6). Пірогаз з сепаратора (температура $29\dots35^\circ\text{C}$) виводять на всмоктування п'ятого ступеня компресора (1), де його стискають до тиску $3100\dots3330 \text{ кПа}$ (температура $88\dots100^\circ\text{C}$) і далі подають на охолодження та розділення фракції C2/C3.

З колони (4) поглинальний розчин подають у ємкість (6). У ємкості (6) за рахунок різниці густини проходить розділення розчину й бензину. Бензин

виводять з верхньої частини ємності. Насичений сірководнем поглинальний розчин (концентрація сірководню $2...3 \text{ г/дм}^3$) з ємності (6) насосом (7) через рекуператор тиску (8) направляють в абсорбер ГАКД (9), у який подають повітря і який працює під атмосферним тиском. У цьому апараті за температури $30...40^\circ\text{C}$ відбувається абсорбція кисню реакційним розчином, багаторазова конверсія відновної форми ХОС в окисну й багаторазове окиснення хемосорбованого сірководню до сірки – хінонооберт. Процес проходить прямотечійно. Газову фазу з абсорбера ГАКД пропускають через краплеловлювач (10) і викидають в атмосферу. Розрахунки обладнання для регенерації розчину показали, що необхідно встановлювати 2 абсорбери ГАКД ($D = 3000 \text{ мм}$; $L_{\text{заг}} = 4200 \text{ мм}$).

Самопливом суспензія сірки з абсорбера ГАКД (9) надходить у відстійник (11). Сірчану пульпу направляють на вакуум-фільтр (12), з якого пасту дрібнодисперсної сірки - на одержання спеціальних видів сірки. Фільтрат і освітлений розчин із відстійника (11) збирають у ємності (13). Сюди ж добавляють компоненти для корегування складу ХПР. Насосом (14) поглинальний розчин через рекуператор тиску (8) подають у абсорбер (4).

8.3 Очищення супутнього нафтового газу у дві стадії

Проблема утилізації супутнього нафтового газу (СНГ), що містить сірководень та інші сполуки сірки, гостро стоїть перед нафтовими компаніями [318-323]. У випадку розроблення низькодебітних родовищ, будівництво традиційних для галузі установок етаноламінового очищення (МЕА, ДЕА тощо) в комплексі з методом Клауса на місці видобування нафти є економічно невиправданим [319]. Транспортування СНГ також вимагає його попереднього очищення та транспортної інфраструктури. Спалення газу на факельних чи котельних установках є недопустиме, оскільки вміст SO_2 в димових газах завжди перевищує гранично допустимі межі викидів.

Для розроблення технології і режиму очищення супутнього нафтового газу

від сірководню стали вихідні дані до технічного завдання (лист від ПАТ «Севєродонецький ОРГХІМ», 2013р.) на розробку «Техніко-економічного обґрунтування для проектування модульної дослідно-промислової установки очистки супутнього нафтового газу (СНГ) від сірковмісних сполук родовища «Прорва» (Республіка Казахстан)». Очищений газ, згідно з вимогами стандарту СТ РК 166-2007, повинен містити не більше $0,007 \text{ г/м}^3$ сірководню. Інші параметри очищення : вміст сірководню в газі – до 3,0 % об.; вміст етилмеркаптанів – до 5 г/м^3 ; витрата газу – 40...45 млн. $\text{нм}^3/\text{год}$; температура – 25...30°C; тиск – 0,6...0,8 МПа; абсолютний мінімум температури – мінус 45°C.

У цій схемі для очищення СНГ (рис. 8.6) було запропоновано метод двохстадійного очищення, де на першій стадії основне очищення здійснюється регенованим поглинальним розчином, а на другій - доочищення газів свіжим поглинальним розчином (без натрію тіосульфату) [245,324-326]. Виведення частини поглинального розчину з пастою сірки й використання свіжого поглинального розчину для доочищення газу забезпечує також баланс компонентів (вода, хінгідрон, натрію карбонат і натрію тіосульфат) у циркуляційній системі [2].

Супутній нафтовий газ подають на основне очищення від сірководню в абсорбер з насадкою (1) (кільця Рашига $25 \times 25 \times 3$). Діаметр абсорбера - 0,8 м, висота насадки - 12 м (3 шари по 4 м). Абсорбер зрошується регенованим поглинальним розчином з температурою 25...35 °С з концентраціями компонентів, кг/м^3 : Na_2CO_3 20; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 350; хінгідрону 5. Коефіцієнт надлишку розчину за Na_2CO_3 – 2. Ступінь окиснення сірководню до сірки – 0,9, до натрію тіосульфату – 0,1. Відбувається основне очищення газу зі ступенем очищення газу від сірководню 99,0%. Паливний газ після очищення в абсорбері (1) подають у тарілковий абсорбер (2). Діаметр абсорбера - 0,8 м. Тарілки ковпачкові типу ТСК-1, кількість тарілок - 15, міжтарілкова віддаль - 0,4 м. Під час додаткового очищення газу від сірководню свіжим ХПР досягається загальний ступінь очищення паливного газу від сірководню 98,5%. Очищений паливний газ із залишковим вмістом сірководню $0,007 \text{ г/м}^3$ направляють в магістраль або на

електрогенерувальну установку. Свіжий поглинальний розчин на додаткове очищення паливного газу від сірководню готують у ємностях (10) і (11), а потім подають у кількості, яка необхідна для корегування складу регенованого поглинального розчину за компонентами. Розрахунок складу свіжого ХПР на зрошення абсорбера (2) подано нижче.

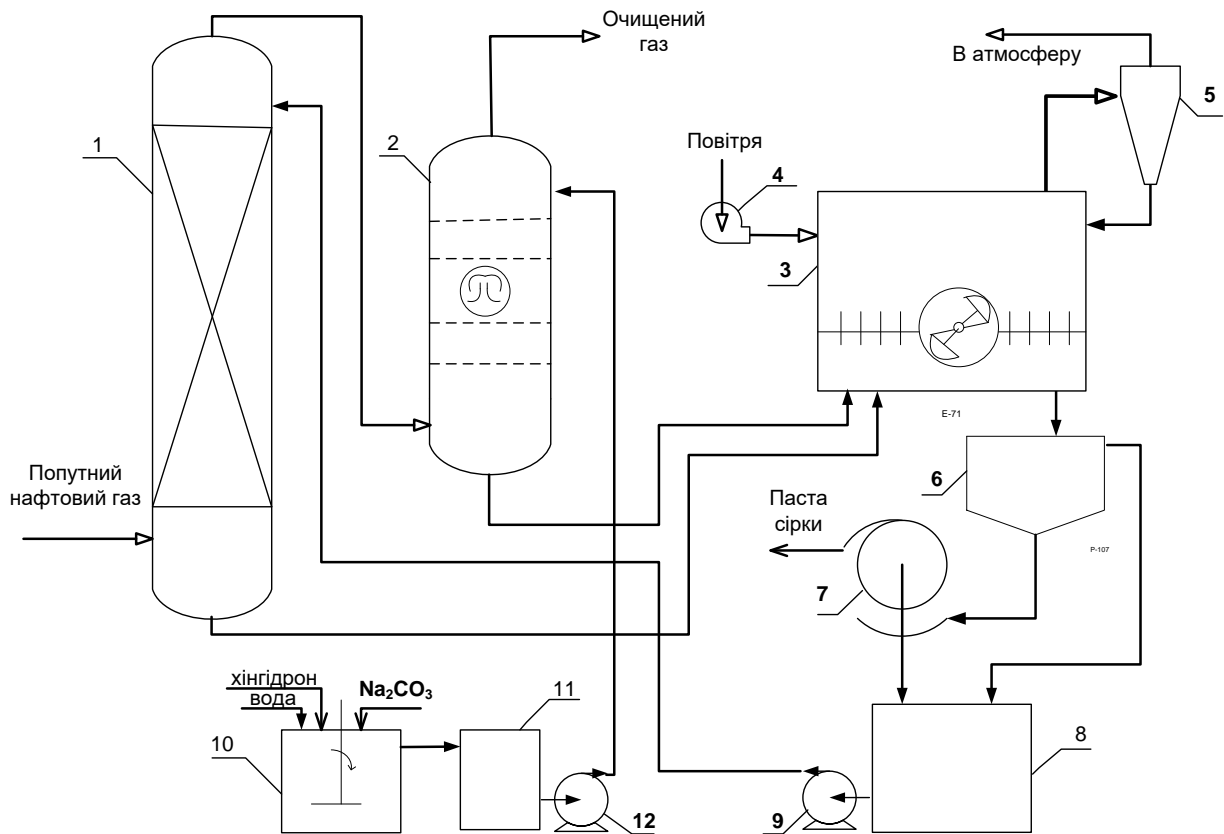


Рисунок 8.2 - Технологічна схема очищення попутного нафтового газу від сірководню:

1 – абсорбер для основного очищення газу; 2 - абсорбер для додаткового очищення газу; 3 - регенератор розчину; 4 – вентилятор; 5 - крапельловлювач; 6 – відстійник; 7 – вакуум-фільтр, 8 – бак для регенованого розчину; 9, 12 – насоси; 10 - бак для приготування розчину хінгідронного окисника; 11 – бак свіжого поглинального розчину.

Поглиналильні розчини після основного та додаткового очищення паливного газу від сірководню з абсорберів (1) і (2) подають на регенерацію в горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами (3) з такими габаритними розмірами: діаметр циліндричної частини - 3 м, довжина - 6,6 м.

Діаметр диспергатора - 0,9 м, їх кількість - 22. Діаметр абсорбера ГАКД зумовлений обмеженнями по транспортуванню залізницею. Регенерацію розчинів здійснюють повітрям з температурою 35...45 °С, яке подають вентилятором (4). Відпрацьоване повітря після краплевловлювача (5) викидають в атмосферу.

Від регенованого поглинального розчину відфільтровують сірку. Відділення регенованого поглинального розчину від сірки здійснюють послідовно у відстійнику (6) і барабанному вакуум-фільтрі (7). Освітлений розчин з відстійника та фільтрат з вакуум-фільтра направляють на основне очищення паливного газу від сірководню в насадковий абсорбер (1).

Нижче представлено зведений матеріальний баланс процесу (табл. 8.1)

Таблиця 8.1 - Матеріальний баланс очищення супутнього нафтового газу

| Прихід | кг/год | Витрата | кг/год |
|---|----------------|---|----------------|
| Стадія хемосорбції | | | |
| 1. Газ на очистку | 3793,1 | 1. Очищений газ | 3559,2 |
| в т.ч. H ₂ S | 233,9 | в т.ч. H ₂ S | 0,036 |
| 2. Поглинальний розчин | 87516,0 | 2. Поглинальний розчин | 87749,9 |
| в т.ч. Na ₂ CO ₃ | 1458,6 | в т.ч. Na ₂ CO ₃ | 729,3 |
| Хінгідрон | 364,7 | Хінгідрон | 364,6 |
| Na ₂ S ₂ O ₃ | 21879,0 | Na ₂ S ₂ O ₃ | 21879,0 |
| Вода | 63813,8 | NaHCO ₃ | 577,9 |
| | | NaHS | 385,3 |
| | | Вода | 63813,8 |
| Всього | 91309,1 | Всього | 91309,1 |
| Стадія регенерації | | | |
| 1. Поглинальний розчин, | 87749,9 | 1. Регенований розчин, | 87849,7 |
| в т.ч. Na ₂ CO ₃ | 729,38 | в т.ч. Na ₂ CO ₃ | 1422,1 |
| Хінгідрон | 364,6 | Хінгідрон | 364,6 |
| Na ₂ S ₂ O ₃ | 21879,0 | Na ₂ S ₂ O ₃ | 21933,5 |
| NaHCO ₃ | 577,9 | Сірка | 198,1 |
| NaHS | 385,3 | H ₂ O | 63931,4 |
| H ₂ O | 63813,8 | 2.Повітря, в т.ч. | 5090,9 |
| 2. Повітря, в т.ч. | 5196,9 | Вуглекислий газ | 15,1 |
| Азот | 3986,0 | Азот | 3986,0 |
| Кисень | 1210,9 | Кисень | 1089,8 |
| Всього | 92946,8 | Всього | 92940,6 |

Разом з сіркою (198,1 кг/год), у вигляді пасти, з системи очищення виводиться 0,18 м³/год поглинального розчину, в якому міститься, кг/год:

Na_2CO_3 - 3,51; хінгідрону - 0,9; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 54,35 і води 157,8. Вологовміст пасти : $(157,8 : 414,5) \cdot 100 = 38,0$ %. Такий вологовміст легко досягається на будь-якому типі фільтрів.

Враховуючи втрати компонентів з сіркою і на побічні процеси, з свіжим поглинальним розчином для корегування складу регенованого поглинального розчину за компонентами додають, кг/год.: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0, Na_2CO_3 - 76,44 і хінгідрону - 1,1. Свіжий поглинальний розчин з таким вмістом компонентів подають у тарілковий абсорбер (2) на додаткове очищення газу від H_2S .

Отже, застосування модульної установки за хінгідронним методом з двостадійним очищенням попутного нафтового газу родовища «Прорва» (витрата газу - 5000 $\text{нм}^3/\text{год}$, тиск - 0,6 МПа, температура - 298 К, вміст сірководню - 3 %об.) з основним очищенням газу від сірководню регенованим ХПР і додатковим очищенням газу свіжим ХПР з одночасним корегування складу дає змогу досягти залишкового вмісту сірководню в газі 0,007 $\text{г}/\text{м}^3$ і ступеня очищення газу $\frac{45,54-0,007}{45,54} \cdot 100\% = 99,98\%$.

Розрахунки показали, що витратні коефіцієнти на очистку 1000 м^3 газу від сірководню за такою двохстадійною схемою дорівнюють: Na_2CO_3 - 14,88 кг, хінгідрону - 0,18 кг, води - 8,62 кг. При цьому на 1000 м^3 газу за такої концентрації H_2S можна одержати 38,57 кг дрібнодисперсної сірки.

8.4 Очищення газу коксохімічного підприємства

Сіркоочищення коксових газів пов'язано з вловлюванням хімічних продуктів коксування, обробленням великих об'ємів газів, які знаходяться за невисокого тиску і містять, крім сірководню, значні кількості вуглекислого газу й водню ціаніду. Вибір методу очищення визначається його ефективністю і стійкістю поглинача, а також можливістю одержання з газу сірки або сульфатної кислоти [2,3]. На перший погляд, найраціональнішим методом утилізації сірководню в коксохімічній промисловості є перероблення його в кислоту з

використанням її для внутрішніх потреб (зв'язування аміаку коксового газу в сульфат амонію тощо). Все ж економічний аналіз виробництва й споживання сірки та сульфатної кислоти в Україні (розділ 1) вказує на перспективність участі коксохімічної промисловості у виробництві елементної сірки, особливо колоїдної, та дорогих і дефіцитних сільськогосподарських препаратів, потреби в яких складають понад 400 тис. т/рік [2].

У зв'язку з вибором оптимального варіанта утилізації сірководневмісного газу коксохімічного виробництва на АТ „Алчевськкок” Український державний науково-дослідний інститут вуглехімічної промисловості (УХІН) звернувся на кафедру ХТНР Національного університету „Львівська політехніка” (лист від 09.02.05р.) з проханням виконати техніко-економічну оцінку цього методу стосовно регенераторного газу „Алчевськкок”. Склад і кількість сірководневмісного газу коксохімічного виробництва представлено у табл. 8.2.

Аналізуючи склад газу коксохімічного виробництва з точки зору його придатності для використання хінгідронного методу, можна стверджувати, що хінгідронний метод можна використовувати як безпосередньо для очищення коксового газу, так і для очищення, наприклад, газу регенерації амінового розчину після МЕА-установки. Наявність в газі NH_3 і CO_2 не знижує ефективність методу. Недопустимою домішкою в газі є HCN , тому застосуванню хінгідронного методу повинен передувати процес ціаноочищення [131].

Таблиця 8.2 – Склад коксового газу батареї № 1-біс і № 2-біс та регенераційного після МЕА абсорберів на АТ „Алчевськкок”

| Компоненти | Коксовий газ до МЕА абсорберів | | | | Регенераторний газ | | | |
|----------------------|--------------------------------|--------|----------------------|-------|--------------------|--------|----------------------|-------|
| | кг/год | % мас. | нм ³ /год | % об. | кг/год | % мас. | нм ³ /год | % об. |
| NH_3 | 3 | 0,1 | 4 | 0,1 | 3 | 0,1 | 4 | 0,2 |
| H_2S | 1492 | 21,5 | 983 | 25,9 | 1462 | 50,7 | 963 | 56,0 |
| CO_2 | 5310 | 766 | 2703 | 71,3 | 1328 | 46,0 | 676 | 39,3 |
| HCN | 124 | 1,8 | 103 | 2,7 | 93 | 3,2 | 77 | 4,5 |
| Разом | 6929 | 100,0 | 3793 | 100,0 | 2886 | 100,0 | 1720 | 100,0 |

Так як регенераційний газ знаходиться за невисокого тиску, то для його очищення від H_2S була запропонована технологічна схема з використанням абсорберів ГАКД як для абсорбції, так і регенерації розчину (рис. 8.3) [327].

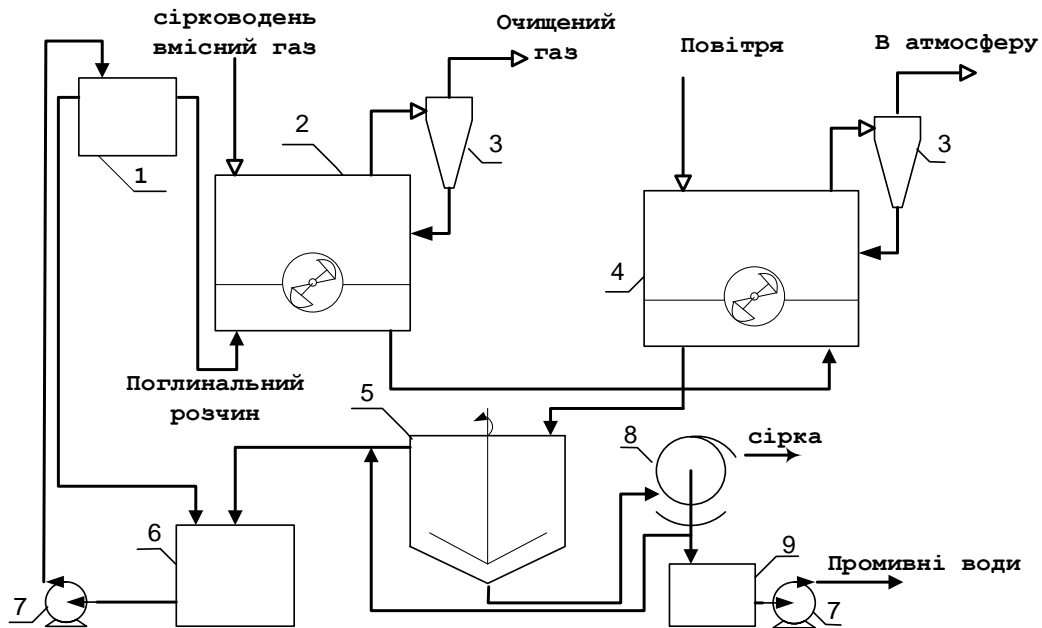


Рисунок 8.3 - Технологічна схема очищення безкисневого газу від сірководню у абсорберах ГАКД.

1 – напірний бак; 2 – абсорбер ГАКД; 3 – краплевловлювач; 4 – регенератор розчину; 5 – відстійник; 6 – бак для регенованого розчину; 7 – насоси; 8 – вакуум-фільтр, 9 – бак для промивних вод сірки.

Зважаючи на те, що коксовий газ містить високі концентрації сірководню, застосування хінгдронного методу повинно проходити із залученням для очищення газів розчинів з підвищеною концентрацією натрію карбонату, порівняно з розчином для очищення вентиляційних газів ($10 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$). Однак за підвищених концентрацій натрію карбонату зростає ступінь сорбції вуглекислого газу і карбонізація поглинального розчину [112]. У такому випадку необхідно застосовувати ще один абсорбер ГАКД для декарбонізації розчину.

Коксохімічні та нафтопереробні підприємства є високодебітними за об'ємами газів і сірководню, тому сіркоочищення газів варто комбінувати з технологією полімерної сірки з відхідних тіосульфатних розчинів. Використання висококонцентрованих розчинів за натрію тіосульфатом (350 кг/м^3) дасть змогу здійснити утилізацію його частини з одержанням полімерної сірки, що позитивно вплине на техніко-економічні показники очистки газів.

Розрахунок очищення регенераційного газу здійснювали за таких вихідних

даних. Склад поглинального розчину, кг/м^3 : Na_2CO_3 – 20, хінгідрону – 5 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 350. Ступінь окиснення сірководню до сірки – 0,92; до натрію тіосульфату – 0,08. Кінцева концентрація H_2S в очищеному газі – 20 мг/м^3 . Як показали розрахунки, витратні коефіцієнти на 1 т дрібнодисперсної сірки дорівнюють: $144,0 \text{ кг Na}_2\text{CO}_3$, $4,2 \text{ кг хінгідрону}$ і 6 м^3 технічної води (у т.ч. для 5 разового промивання $1265,9 \text{ кг/год}$ сірки). Розрахунки масообмінних апаратів показали необхідність застосування абсорберів ГАКД з такими розмірами: абсорбер діаметром 3 м і довжиною 5 м, регенератор діаметром 5 м і довжиною 5,8 м.

8.5 Очищення технологічного газу нафтопереробного заводу

Перші спроби адаптації хінгідронного методу до очищення безкисневих газів нафтопереробних заводів були здійснені у 1989 р. на базі Дрогобицького НПЗ [236]. На дослідно-промисловій установці досліджували очищення водню, який утворюється під час плазмохімічного розкладу сірководню, від залишкових концентрацій останнього, а також технологічного газу з установок гідроочистки після каталітичного риформінгу. Дослідження показали високу ефективність методу, однак були припинені через економічну ситуацію.

На Надвірнянському НПЗ (ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття»), що переробляє 2,5 млн. тон /рік нафти з середнім вмістом сірки 0,5, сировиною для одержання коксу на установці сповільненого коксування, потужністю 300 тис. тон/рік, є суміш мазуту з гудроном, який поступає з установки АВТ. У цьому і інших технологічних процесах перероблення нафти на підприємстві одержуються і використовуються такі сірководневмісні гази (% , об.):

- паливний газ коксової установки ($35\dots40 \text{ тис. м}^3/\text{добу}$) містить H_2 8,37, CH_4 49,73, C_2 18,23, C_3 12,88, C_4 4,16, C_5 4,03, O_2 1,11, N_2 1,49 H_2S 0,31;
- паливний газ факельного господарства ($55\dots60 \text{ тис. м}^3/\text{добу}$) містить H_2 7,4, CH_4 44,59, C_2 21,06, C_3 16,38, C_4 4,77, C_5 3,3, O_2 0,85, N_2 1,94 H_2S 0,1.

З метою можливої співпраці й адаптації хінгідронного методу до очищення паливних газів та його промислового застосування на підприємстві було

розроблено технологічну схему й режим очищення вуглеводневого газу установки сповільненого коксування від сірководню хінгідронним методом продуктивністю 2000 м³/год й запропоновано випробувати технологію на дослідній установці. Для очищення газу пропонувалась схема, зображена на рис. 8.1. Випробування хінгідронної технології для очищення газу факельного господарства були здійснені у липні 2010 р. Очищення сірководневмісного паливного газу факельного господарства здійснювали у модельному абсорбері ГАКД. Внутрішній діаметр апарата становив 500 мм, довжина – 700 мм, абсорбційний об'єм – 0,13 м³. Апарат був виготовлений із сталі 12Х18Н10Т, споряджений штуцерами для введення і виведення газових (з обох боків) та рідинних потоків (внизу апарату), оглядовими вікнами, патрубками для встановлення термометрів (внизу) та відбору проб газу на аналіз. У нижній частині абсорбера розміщено вал з трьома ковшоподібними диспергаторами. Зовнішній діаметр ковшів – 200 мм, ширина ковша – 15, ширина прорізів – 2 мм. Обертання диспергаторів рідини здійснювалось за допомогою ремінної передачі на шків валу від електродвигуна. Схема експериментальної установки наведена на рис. 8.2 (фото).

Технологічні режими роботи установки були такі: витрата паливного газу – 50...60·нм³/год; концентрація Н₂С на вході – 0,09...0,11%; витрата поглинального розчину – 0,02...0,03 м³/год; час перебування газу в абсорбері – 8...10 с; лінійна швидкість кінців диспергатора – 10...12 м/с; температура в абсорбері – 25...30°С, тиск в абсорбері – 0,12 МПа, температура регенерації 40...45°С, витрата повітря на регенерацію – 150 м³/год. Хінгідронний поглинальний розчин містив, г/дм³: Na₂CO₃ – 20, NaHCO₃ – 10, хінгідронного окисника – 5, Na₂S₂O₃ – 350. Такий склад поглинального розчину з підвищеним вмістом натрію тіосульфату було запропоновано з метою подальшого використання відпрацьованого тіосульфатного розчину для одержання полімерної сірки. Очищення газу від сірководню і регенерація поглинального розчину відбувалась послідовно в одному і тому ж апараті.

Методика випробувань була такою. Встановлювали потрібну витрату газу

за ротаметром 11 і подавали його в абсорбер. Тиск в апараті вимірювали диференціальним водяним манометром. В апарат протитечійно до газу із напірного бака з певною витратою подавали поглинальний розчин з заданими концентраціями натрію карбонату, хінгдронного окисника та натрію тіосульфату. За допомогою рН метра рН-373М заміряли рН і ОВП (окисно-відновний потенціал) розчину. Паливний газ аналізували на вміст сірководню до і після очищення за методиками [196].



Рисунок 8.4 – Фотографія установки з абсорбером ГАКД

По закінченню подачі поглинального розчину з напірного бака, перекривали потік газу на очищення, а використаний поглинальний перетискали в напірний бак і подавали його на регенерацію киснем повітря, яке в абсорбер подавали вентилятором. Необхідний час регенерації контролювали за показниками рН і ОВП. Після регенерації поглинальний розчин подавали на нутч-фільтр і відділяли одержану сірку. У поглинальному розчині коригували вміст компонентів за хімічним аналізом і повторно використовували для очищення газу.

На установці досягнуто такі результати: ступінь очищення газу від H_2S – 90...92%, ступінь конверсії сірководню в сірку – 85...91%. На основі проведених досліджень – випробувань був зроблений висновок про можливість використання хінгдронного процесу для очищення паливного газу факельного господарства ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» від сірководню (Додаток Г).

8.6. Очищення біогазу

Біогаз, який одержують анаеробним бродінням органічної маси, є одним з перспективних джерел енергії в Європі. Розвиток біоенергетики зумовлює актуальність розвитку нових технологій виробництва й очищення біогазів.

Біогаз, крім CH_4 (50...70%) і CO_2 (45...30%) містить домішки NH_3 , H_2S , N_2 та O_2 . Його використовують в основному для спалювання в котлах та двигунах внутрішнього згорання з одержанням теплової та електричної енергії. Очищенням біогазу від CO_2 одержують біометан - паливо для автомобілів, паливних елементів тощо. Тобто необхідність і ступінь очищення біогазу зумовлена в основному забезпеченням відповідності вимогам до палив, що застосовуються у тому чи іншому обладнанні (двигунах внутрішнього згорання, котлах, паливних елементах тощо). Найнижчі вимоги до чистоти біогазу при застосуванні його для спалення у котлах, а найсуворіші - при подачі в мережу паливного газу та при прямому використанні як моторного палива [36,267].

Так як біогаз часто використовують як паливо для виробництва електроенергії, то, очевидно, цю електроенергію можна використати для електрохімічної регенерації хінгідронного поглинального розчину.

Грунтуючись на раніше запропонованих схемах очищення газів та на результатах експериментальних досліджень, запропоновано для очищення біогазів використовувати схеми з електрохімічною регенерацією розчинів [328-332]. На біогазовому заводі ТзОВ «Гудвеллі Україна» (с. Копанки Івано-Франківської обл.) очищення біогазу здійснюють біологічним методом, який має свої переваги і недоліки (розділ 1). Для даного підприємства було розроблено проект очищення біогазу (12000 м³/добу) від сірководню хінгідронним методом (під атмосферним або підвищеним тиском) з напівелектрохімічною регенерацією поглинального розчину (рис. 8.5).

Згідно з запропонованою технологією, біогаз поступає у нижню частину абсорбера, а у верхню - подають хінгідронний поглинальний розчин з вмістом, г/дм³: Na_2CO_3 - 20, хінгідрону - 20 і NaHCO_3 - 10. В абсорбері відбувається

протитечійний процес хемосорбції сірководню ХПР

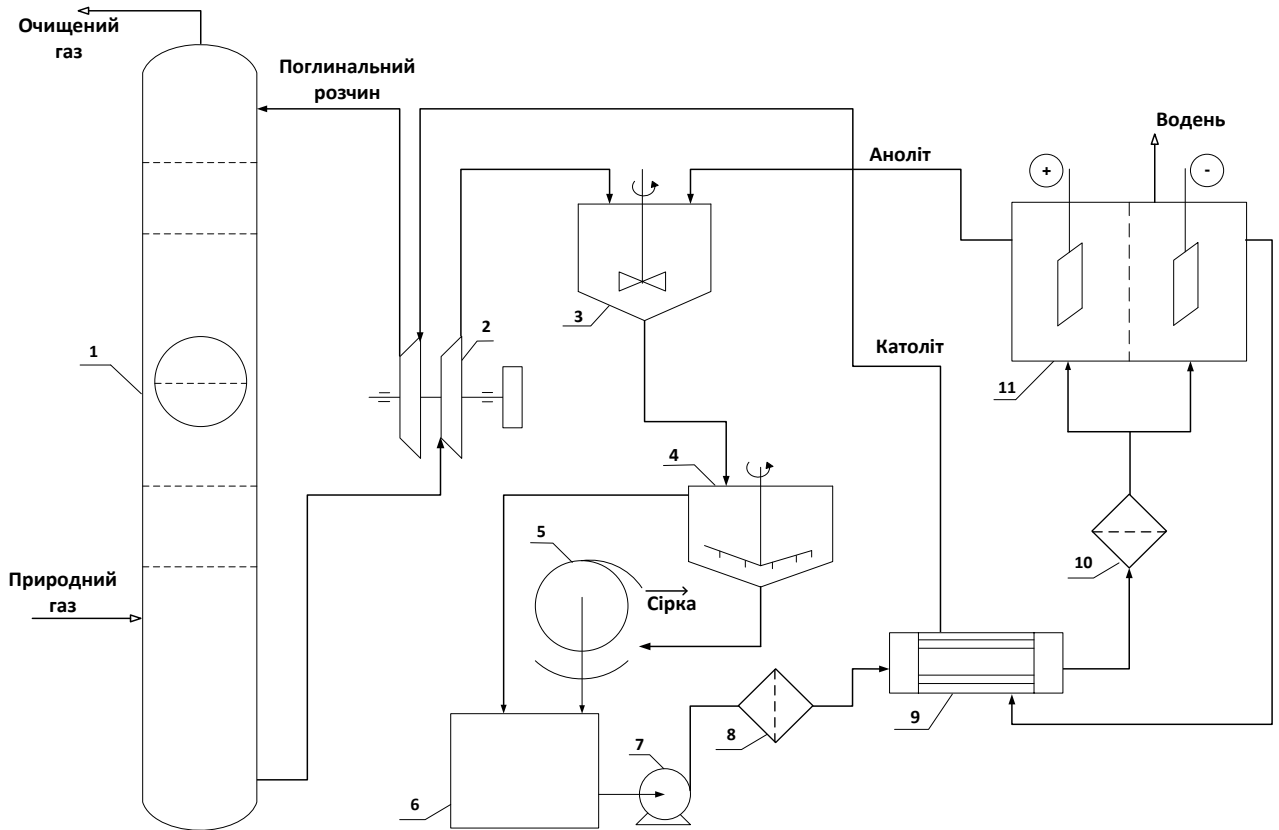


Рисунок 8.5 - Технологічна схема очищення природного газу від сірководню хінгідронним методом з напівелектрохімічною регенерацією поглиняльного розчину під тиском (позначення в тексті).

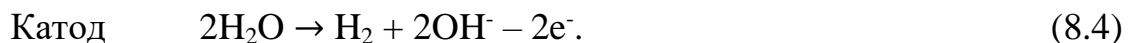
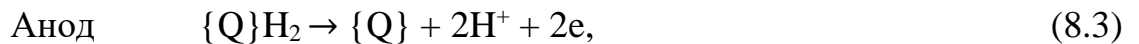
Очищений від сірководню біогаз направляють на виробництво електроенергії. Розчин з концентрацією розчиненого сірководню $1...3 \text{ г/дм}^3$ (розчин №1) через рекуператор тиску (2) (у випадку очищення газів під тиском) направляють у змішувач-окиснювач (3). Сюди ж подають регенований розчин з електролізера (11) (розчин №2) з коефіцієнтом надлишку від стехіометрії 1,5 (відповідно до рівняння 8.2), що забезпечує повноту окиснення хемосорбованого сірководню й високу швидкість його окиснення. Відбувається окиснення хемосорбованого сірководню окисною формою ХОС (регенованою) з утворенням дрібнодисперсної сірки ($1...10 \text{ мкм}$):



Поглиняльний розчин, що містить дрібнодисперсну сірку, надходить у

відстійник (4). Згущену сірчану пульпу направляють на вакуум-фільтр (5). Пасту дрібнодисперсної сірки після фільтра (5) подають на одержання спеціальних сортів сірки. Фільтрат й освітлений розчин збирають у ємності (6).

Далі поглинальний розчин насосом (7) подають на фільтрацію (8), підігрівають до температури 50...60 °С у теплообміннику (9) гарячим католітом з електролізера, додатково фільтрують на фільтрі (10) й двома потоками направляють в електролізер (11) з катіонообмінною мембраною (Na⁺). В анодній зоні електролізера за густини струму 1,5...2,5 кА/м² і температури 60...70 °С відновна форма хінгідронного окисника окиснюється до окисної (регенерується), а в катодній - відбувається розряд молекули води з одержанням газового Н₂ і підключення поглинального розчину:



Католіт (розчин №3) з катодної зони електролізера через теплообмінник (9) і рекуператор тиску (2) надходить в абсорбер (1), а аноліт (розчин №2) з анодної зони – у змішувач-окиснювач (3).

Разом з пастою сірки з технологічного циклу виводиться частина компонентів поглинального розчину. Для забезпечення постійності складу поглинального розчину в циркуляційну систему в ємність (6) вводять необхідні компоненти розчину – Na₂CO₃, NaHCO₃, хінгідрон.

У катодному просторі електролізера утворюється газовий водень, який після очищення від водяної пари та після доведення до умов транспортування можна змішувати з очищеним біогазом.

Розроблена технологія є простою та високоефективною. Для очищення газу запропоновано використовувати барботажний абсорбер з провальними тарілками (діаметр 0,6 м і висота 5 м), а для регенерації розчину – змішувач і мембранний електролізер. Вартість енергії на функціонування установки не перевищує 30 % від виробленої.

8.7 Техніко - економічна оцінка хінгідронного методу й висновки

Техніко-економічні показники хінгідронного методу очищення газів від сірководню були вже розраховані і представлені в роботах [113, 210]. Було порівняно хінгідронний метод і його найближчий аналог – содово-гідроксіонний який використовувався для очищення вентиляційних газів на Світлогорському заводі штучного волокна (Республіка Білорусь). Так як технологічні схеми содово-гідроксіонного і хінгідронного методів складаються із двох стадій: абсорбції H_2S із газу і регенерації поглинального розчину - то це дало підстави вважати, що витрати пов'язані з капітальними затратами, амортизацією обладнання і його ремонтом, а також енерговитрати, будуть практично однакові. У розрахунках для хінгідронного методу (без утилізації реагентів із відхідного розчину) було прийняті такі витратні коефіцієнти на 1 т одержаної сірки: хінгідрону – 6,44 кг; соди кальцинованої – 234 кг. Сумарна вартість реагентів станом на 1997 рр. [210] становила 273,9 грн. Для гідроксіонного методу середні витратні коефіцієнти реагентів на 1 т одержаної сірки були рівні: гідроксіону – 4,2 кг; соди кальцинованої – 400 кг; соди каустичної – 200 кг (сумарна вартість реагентів - 497,6 грн). Було пораховано, що для установки на Яворівському ДГХП “Сірка”, продуктивністю 278 000 м³ вентиляційних газів за годину, яка дозволяє одержувати в результаті очищення 1793 т сірки в рік, економія тільки за рахунок реагентів буде складати 401 тис. грн/рік.

На основі техніко-економічного обґрунтування очищення природного газу Астраханського газоконденсатного родовища було порівняно собівартість рідкої сірки, одержаної за хінгідронним методом та класичною комбінацією МЕА-Клаус [210]. Розрахункова собівартість сірки за хінгідронним методом (ціни 1978 р.) разом з затратами на добування природного газу (9,5 крб.) становила 25,08 крб., сірки на Оренбурзькому ГПЗ – 29,85 крб, а на Мубарекському ГПЗ – 38,33 крб. Очікуваний прибуток від впровадження запропонованої технології за продуктивності 1920 тис. т сірки/рік дорівнював $(29,85 - 25,08) \text{ крб/т} \times 1920000 \text{ т} = 9158000 \text{ крб}$. Тобто економічність хінгідронного методу очищення газів від

сірководню у порівнянні з комбінацією МЕА Клаус ще тоді вказувала на доцільність широкого впровадження його у виробництво.

У роботі [113, 236] було порівняно економічний ефект від застосування у хінгідронному поглинальному розчині олігомеризованого хінгідрону замість мономерного. Основний економічний ефект досягався за рахунок підвищення селективності окиснення сірководню до сірки від 90 до 97% і, відповідно, зменшення кількості відхідного тіосульфатного розчину, який треба виводити з системи на переробку, та збільшення виходу сірки, яка реалізується як товарний продукт. Розрахунок здійснювали на продуктивність за вентиляційним газом 100000 м³/год, вміст сірководню в газі 1,5 г/м³ і поглинальний розчин складу, кг/м³ (хінгідрон – натрію карбонат – натрію тіосульфат) 5 – 10 – 200. За цінами 1990 р. вартість грудкової сірки сорту 9955 становила 67 руб/т [236]. Розрахунки показали, що економічний ефект від застосування олігомеризованого окисника у хінгідронній технології дорівнює ~ 110 тис. руб/рік.

Нами здійснено розрахунки витрат на здійснення очищення супутнього нафтового газу родовища «Прорва» за двостадійною схемою. Розрахунки показали, що витратні коефіцієнти на очистку 1000 м³ газу від сірководню за двохстадійною схемою дорівнюють: Na₂CO₃ - 14,88 кг, хінгідрону - 0,18 кг, води для поглинального розчину - 8,62 кг і для промивання сірки - 192,82 кг. При цьому при очищенні 1000 м³ газу за концентрації H₂S (3% об.) можна одержати 38,57 кг дрібнодисперсної сірки.

Враховано затрати електроенергії на перекачування розчину в абсорбер 1 і 2 стадій, подачу повітря в абсорбер ГАКД, диспергування рідини в абсорбері ГАКД (22 диспергатори), на згущування сірки у відстійниках і на фільтрацію сірки в барабанному вакуум-фільтрі. Сумарна витрата електроенергії склала дещо більше 100 кВт·год на задану продуктивність 5137 м³/год.

За середньої ціни натрію карбонату 0,2 \$/кг, хінгідрону 10 \$/кг, води 0,5 \$/кг і 60\$ за 1 МВт·год електроенергії сумарні витрати на очищення ПНГ продуктивністю 5137 м³/год будуть рівні ~ 35 \$. За середньої ціни 200 \$/т вартість 38,57 кг/год дрібнодисперсної сірки рівна 7,7 \$.

Як вже згадувалось, за цінами 2007 р. орієнтовна розрахункова собівартість 1 т полімерної сірки, одержаної розкладом нітратною кислотою, дорівнювала 6753 грн або, за курсу 505 грн/100\$, ~1340\$, а ринкова вартість імпортової 2000 \$ і більше [131]. Розрахунки показують, що компенсація вартості очищення газів (за сировиною і електроенергією) за хінгідронним методом можлива при використанні схем з одержанням дрібнодисперсної і полімерної сірки з виходом останньої 35% і більше.

На основі листа – звернення від ТзОВ «Нафтохімік Прикарпаття» у ТзОВ «Інститут ГІРХІМПРОМ» (м. Львів) здійснено попередню оцінку вартості вузла очищення вуглеводневого газу установки сповільненого коксування від сірководню хінгідронним методом продуктивністю 2000 м³/год. Техніко-економічний аналіз був виконаний на основі аналогічних розрахунків, які ТзОВ «Інститут ГІРХІМПРОМ» (колишній ВНДПІ “Сірка”) здійснювало раніше для установок очищення повітря від сірководню хінгідронним методом у скрубберних камерах з S-/ковшоподібними при виробництві природної сірки [333]. Прогнозовані капіталовкладення були оцінені у 17,8 млн грн. (Додаток Д).

Висновки :

1. Для очищення природних і технологічних сірководневмісних газів високої продуктивності і/чи високим дебітом за сірководнем варто використовувати концентровані за натрію тіосульфатом поглинальні розчини, а установки хінгідронного методу доповнювати стадіями перероблення відхідних тіосульфатних розчинів із одержанням полімерної сірки.
2. Природні та технологічні гази, які, як правило, знаходяться під високим тиском (10 МПа і більше), з економічної та технологічної точок зору очищувати їх від сірководню доцільно також під тиском, що дасть змогу зберегти енергію газів та повернути їх в магістраль без додаткового дотискування. У випадку очищення безкисневих газів за тиску до 0,2 МПа (без високого тиску) варто використовувати для хемосорбції сірководню абсорбери ГАКД, а газів за високого тиску - абсорбційні колони тарілкового типу. За високого вмісту в безкисневих газах вуглекислого газу в технологічну

схему варто вводити після стадії регенерації додаткову стадію декарбонізації поглинального розчину у абсорбері ГАКД.

3. Зазначені процеси забезпечують високоякісне очищення газових викидів на рівні до 20 мг/м^3 , що вимагають нормативні українські документи. У разі підвищення вимог до залишкового вмісту сірководню на рівні 6 мг/м^3 варто застосовувати двостадійне очищення з використанням свіжого поглинального розчину на стадії доочищення газів, яким забезпечувати корегування складу хінгдронного поглинального розчину.
4. Для очищення низькодебітних газів доцільно використовувати мобільні, негабаритні, блочного типу установки, що не ускладнені стадіями перероблення відхідних розчинів, із одержанням дрібнодисперсної сірки під час хімічної чи електрохімічної регенерації поглинального розчину.
5. Під час електрохімічної регенерації варто для хемосорбції використовувати ХПР з низькою концентрацією натрію карбонату $10\text{...}20 \text{ кг/м}^3$, але підвищеною концентрацією хінгдрону до 20 кг/м^3 , і здійснювати електрохімічну регенерацію поглинального розчину з отриманням дрібнодисперсної сірки з високим виходом.
6. При використанні схем очищення з одержанням дрібнодисперсної і полімерної сірки у хінгдронному процесі можлива компенсація вартості очищення газів (за сировиною і електроенергією) за виходу останньої 35% і більше.

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях [1, 2, 13, 16, 19, 20, 23, 26, 29, 31-34, 37-39, 42, 49, 51, 53-55, 61, 63, 65, 66, 68].

ВИСНОВКИ

У дисертації наведене теоретичне узагальнення і нове вирішення важливої науково-технічної проблеми - очищення безкисневих (природних та технологічних) газів від сірководню хінгідронними окисними системами з цілеспрямованим одержанням дрібнодисперсної сірки чи тіосульфатних розчинів як сировини для полімерної сірки, що актуально для газовидобувної, нафтопереробної, коксохімічної галузей промисловості, сільського і комунального господарства.

1. Процеси переробки нафти, газу і вугілля є основними джерелами одержання безкисневих сірководневмісних газів, які використовують як паливо або вуглеводневу сировину. Тому очищення цих газів від H_2S з одержанням сірки є технологічно необхідним, має величезне екологічне значення і вже зараз повністю задовольняє потреби в сірковмісних продуктах. Так, світове виробництво сірки у 2018 р. склало 65,8 млн. т, з яких 29,9 було одержано з нафти, 34,0 з природних газів і 1,9 – з інших джерел. В останні роки у загальному балансі сірководневмісних газів зростає частка біогазу, що утворюється з відновлювальних джерел.
2. Основним недоліком хінгідронного методу очищення газів від H_2S є утворення $Na_2S_2O_3$ як побічного продукту окиснення H_2S киснем повітря на стадії регенерації ХПР. Значний вплив на перебіг гетерогенного процесу сорбції кисню (як і сірководню) з газів та утворення $Na_2S_2O_3$ має тип масообмінного апарату.
3. Для очищення газів безкисневих газів від H_2S рекомендовано використовувати ХПР такого складу (г/дм³): $Na_2S_2O_3$ – 200...350, Na_2CO_3 – 10...40, хінгідрон – 5...10 і $NaHCO_3$ – 30...10. Фізико-хімічні та окисно-відновні властивості цих розчинів забезпечують високі ефективність масообмінних і окисних процесів на стадіях хемосорбції H_2S під час очищення газу та O_2 під час регенерації ХПР. На основі порівняння дифузійних опорів фаз у цих процесах у трьох типах абсорберів

(насадковому, диспергуючому і барботажному) встановлено, що найбільше відповідає фізико-хімічним основам очищення безкисневих газів на стадіях хемосорбції як H_2S , так і O_2 диспергуючий абсорбер ГАКД, а для хемосорбції H_2S під тиском (згідно з конструктивними вимогами) - барботаажний абсорбер.

4. Утворення ХОС в карбонатних розчинах відбувається через стадії утворення семіхінонних радикалів, олігомеризації хінгідрону за їх участі з утворенням полісеміхінонів та збільшенням полімерного ланцюга. Найбільша окисна й відновна активність ХОС досягається за мольних співвідношень Na_2CO_3 : хінгідрон як 1...2:1 за експозиції впродовж 5 діб при доступі повітря. Зі збільшенням концентрації хінгідрону в межах 5...30 г/дм³ потрібно збільшувати час вистоювання до 5...10 діб для повного зникнення відновних форм ХОС. Присутність $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в розчинах хінгідрону під час їхньої експозиції спричинює утворення сульфозаміщених гідрохінонних фрагментів олігомера, який має менший ОВП, що негативно впливає на селективність окиснення H_2S до S.
5. Коефіцієнт фазового розподілу H_2S $m_{\text{рх}}$ різко зростає із збільшенням ступеня насичення ним хінгідронного розчину й зменшується із зростанням концентрації Na_2CO_3 . Для ступеня насичення розчину H_2S 0,52 % і концентрації Na_2CO_3 30 і 50 кг/м³ $m_{\text{рх}}$ дорівнює 6557 і 2420 Па відповідно, а для ступеня насичення 93,53 % і концентрації Na_2CO_3 50 г/дм³ $m_{\text{рх}} = 2168910$ Па. Одержані залежності стали основою для розробки двостадійного процесу очищення газів.
6. Математична модель хемосорбції H_2S у барботаажному режимі встановлює вплив тиску, ступеня насичення розчину H_2S і концентрації Na_2CO_3 в розчині на коефіцієнт масопередачі. Швидкість хемосорбції в системі H_2S – ХІР у барботаажному режимі лімітується опором з боку як газової, так і рідинної фаз. За низьких ступенів насичення розчину H_2S дифузійний опір системи визначається опором з боку газової фази. З підвищенням ступеня насичення розчину зростає опір з боку рідинної фази. З підвищенням тиску зростає

- опір з боку газової фази. Коефіцієнт масопередачі K при цьому зменшується. Для розчину з концентрацією $10 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ за низького ступеня насичення H_2S і тиску $P = 0,1 \text{ МПа}$ K дорівнює $2,45 \times 10^{-6}$, а за $100 \text{ атм} - 5,85 \times 10^{-6} \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па)}$.
7. Експериментальними дослідженнями хемосорбції H_2S з безкисневих газів у барботажному режимі показано, що з підвищенням тиску від $0,1$ до 5 МПа (у 50 разів) коефіцієнт масопередачі зменшується у ~ 2 рази, а швидкість хемосорбції через зростання рушійної сили зростає у ~ 24 рази. Швидкість хемосорбції H_2S ХПР збільшується із зростанням тиску пропорційно до P^n ($n = 0,82 \dots 0,83$), що характерно для «помірно розчинних» газів.
 8. За лінійних швидкостей кінців ковша диспергатора ($V_{\text{лін}}$) понад 12 м/с дифузійний опір з боку рідинної фази в абсорбері ГАКД стає незначним і вирішальний вплив на кінетику хемосорбції H_2S з безкисневих газів має опір з боку газової фази. Найменший опір хемосорбції H_2S з боку газової фази досягається за максимальних швидкостей газу в абсорбері $1,8 \dots 2,0 \text{ м/с}$. Вуглеводневі компоненти газів практично не впливають на процеси хемосорбції сірководню, однак можуть конденсуватись у розчині й забруднювати утворену сірку.
 9. Розрахунки за математичною моделлю хемосорбції O_2 в апаратах з суцільним барботажним шаром показують, що опір з боку рідинної фази в $(1,9 \dots 2,7) \cdot 10^3$ разів більший від опору газової. Розраховане значення коефіцієнта прискорення абсорбції кисню ($\chi = 5,14$) ХПР вказує на те, що реакція між розчиненим киснем і відновною формою ХОС швидка й закінчується в рідинній плівці. Із збільшенням витрати повітря з $0,78 \cdot 10^{-6}$ до $1,56 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ швидкість хемосорбції O_2 зростає з $1,39 \cdot 10^{-2}$ до $1,85 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(м}^3 \cdot \text{с)}$, тобто в $1,33$ раз. Однак швидкість реакції між хемосорбованим O_2 й відновною формою ХОС є набагато більшою від швидкості хемосорбції O_2 ($v_p/v_{\text{хем}} \leq 427$ за бульбашкового режиму хемосорбції $d_6 = 2 \text{ мм}$). Це не дає змоги забезпечити потрібну швидкість регенерації ХПР. Тому абсорбери ВАБШ не рекомендовано для регенерації ХПР киснем повітря.

10. Швидкість окиснення сірководню в абсорбері ГАКД у декілька разів більша, ніж в абсорбері ВАБШ. Для апаратів ГАКД великого діаметру (3 м і більше) раціональна інтенсивність диспергування рідини досягається за $V_{\text{лін}} = 10 \dots 12$ м/с і їх кількості $S = 3 \dots 4$ шт/м. Значення витрати повітря, за якого досягається максимальна швидкість окиснення хемосорбованого H_2S і мінімальний ступінь його десорбції, дорівнює $15 \dots 20$ м³/кг H_2S .
11. Селективне окиснення хемосорбованого H_2S з утворенням сірки під час електрохімічної регенерації поглинального розчину досягається за низьких густин струму (до $15 \dots 17$ А/дм²) і тривалості процесу до 5 хв. За вищих густин утворюються побічні продукти (в основному $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і Na_2SO_4), які погіршують сорбційні властивості розчинів. Під час електрохімічної регенерації ХПР мають місце конкурентні процеси окиснення H_2S та відновних форм ХОС, що зменшує ефективність регенерації розчину. За відсутності сполук сірки під час електрохімічної регенерації ХПР вміст окисних форми ХОС зростає на $12 \dots 30$ %.
12. Зниження ступеня хемосорбції H_2S з газів при використанні поглинальних розчинів з вмістом (кг/м³): Na_2CO_3 – 10, хінгідрону – 5 і високою концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до 350 можна компенсувати незначним збільшенням температури до $303 \dots 308$ К. Це дасть змогу безпосередньо використовувати відхідні розчини як сировину для одержання полімерної сірки за технологією кислотного розкладу. Для одержання дрібнодисперсної сірки при очищенні безкисневих газів від H_2S потрібно підтримувати рН ХПР не вище $8,8 \dots 8,9$, що забезпечується відносно високою концентрацією NaHCO_3 порівняно з Na_2CO_3 .
13. Розроблено 4 варіанти технологічних схем і режимів очищення газів від сірководню з одержанням наперед заданого продукту - дрібнодисперсної сірки чи тіосульфатного розчину – сировини для одержання полімерної модифікації сірки, які відрізняються за умовами здійснення окремих стадій технологічного процесу (зокрема тиском), допустимим значенням залишкового вмісту сірководню в розчині (20 чи $6,7$ мг/м³) та за цільовим

продуктом очищення (сірка чи $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Відмінність схем полягає у використанні на стадії очищення газів різних апаратів (абсорбер ГАКД чи барботажний тарілковий абсорбер), застосуванні одно- чи двостадійного очищення, здійсненні регенерації ХПР хімічним (абсорбер ГАКД) або електрохімічним (окиснювач і мембранний електролізер) способами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kutney G. Sulfur: History, Technology, Applications & Industry. Toronto : ChemTec Publishing, 2013. 242 p.
2. Яворський В. Т. Технологія сірки і сульфатної кислоти : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Львів : Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2010. 404 с.
3. Yavorskiy V., Slyuzar A., Kalymon Y. Sulfur gas production in Ukraine (review). *Chemistry and Chemical Technology*. Vol. 10, №. 4(s). 2016. P. 613-619.
4. Дайджест цін товарів на світових ринках: інформаційне видання. Державне підприємство «Укрпромзовнішекспертиза». URL: www.expert.kiev.ua.
5. Пост-реліз конференції «Сера и серная кислота 2018». URL: <http://www.creon-conferences.com/consulting/detailConf.php?ID=125272>.
6. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти і газу : навчальний посібник. Львів : Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2002. 180 с.
7. Менковский М. А., Яворский В.Т. Технология серы. Москва: Химия, 1985. 256 с.
8. Яворський В. Т., Слюзар А. В., Калимон Я. А. Очищення технологічних безкисеньвмісних газів від сірководню хінгідронним методом. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету*. 2009. Вип. 2(10): Сучасні проблеми технології неорганічних речовин. С. 22–25.
9. Топільницький П. І. Первинна переробка природних і нафтових газів та газоконденсатів : навчальний посібник. Львів : Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2005. 260 с.
10. Литвиненко М. С. Очистка коксового газа от сероводорода. Харьков : Металлургиздат, 1959. 308 с.
11. Гребенюк А. Ф., Коробчанский В. И., Власов Г. А., Кауфман С. И. Улавливание химических продуктов коксования.: учебное пособие для студентов высших учебных заведений. Ч. 1. Донецк : Восточный издательский дом, 2002. 228 с.
12. Гребенюк А. Ф., Коробчанский В. И., Власов Г. А., Кауфман С. И. Улавливание химических продуктов коксования: учебное пособие для

- студентов высших учебных заведений. Ч. 2. Донецк : Восточный издательский дом, 2002. 248 с.
13. Огляд цін українського та світового товарних ринків : щомісячний інформаційний бюллетень. Державне підприємство «Держзовнішінформ». URL: <http://www.dzi.gov.ua/> (дата звернення: 10.02.19).
 14. Серная кислота: обзор мирового рынка 2016 г. и прогноз до 2020 г. *Chem Guide Russia*. 2016. URL: http://chemguide.ru/research/sulfuric_acid_world_market_outlook_n_forecast.html (дата обращения: 20.05.18).
 15. Байкадамов А. С., Кочнева О. Е. Динамика развития мирового рынка серы для компании «Лукойл» в Узбекистане. *Master`s journal*. 2015. №1. С. 188–194.
 16. Яворський В. Т., Слюзар А. В., Калимон Я. А. Стан, основні проблеми та перспективи розвитку технологій газової сірки в Україні. *Тези доповідей III Української науково-технічної конференції з міжнародною участю «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»*. Дніпропетровськ, 2006. С. 31-32.
 17. Гайдін А.М. Сірка : вчора, сьогодні, завтра: науково-популярний нарис. Львів: Каменярь, 2000. 70 с.
 18. Яворський В. Т., Слюзар А. В., Калимон Я. А., Зозуля Г. І. До питання переробляння сірководню Чорного моря : збірник тез доповідей IV української науково-технічної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». Дніпродзержинськ, 2008. С. 346-347.
 19. Що таке ВДЕ в Україні: реальна статистика, липень 2021 р. Європейсько-українське енергетичне агентство. 2021. URL: <https://euea-energyagency.org/uk>.
 20. Слюзар А. В., Калимон Я. А., Буклів Р. Л., Гребень Т. В. Очищення біогазу від сірководню хінгідронним методом. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування* : збірник матеріалів 5 Міжнародного конгресу (Львів, 26-29 вересня 2018 р.). 2018. С. 131.
 21. Слюзар А. В. Очищення біогазу від сірководню хінгідронним методом. *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті* : матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції (Київ, 20–21 травня 2021 р.). 2021. С. 924–927.
 22. Топільницький П., Братичак М. Нафтова і газова промисловість України в

- сучасних умовах. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 18–23 травня 2020 р. Львів, 2020. С.9-11.
23. Вплив компонентів вуглеводневих газів на хемосорбцію сірководню хінгідронним поглинальним розчином. *Сучасний університет: перспективи розвитку*: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, м. Черкаси, 18-21 жовтня 2010 р., Т2. Ч.1. - Хімія. Хімічна технологія. Ресурсо-та енергозбереження. Черкаси, 2010. С. 30-39.
24. Январев В. Игра в монополию. URL: <https://www.minprom.ua/page2/news243502.html> (дата обращения: 20.04.18).
25. Январев В. Битва за квоту. URL: <https://www.minprom.ua/articles/245672.html> (дата обращения: 09.07.18).
26. Державна служба статистики України. URL: <https://www.ukrstat.gov.ua> (дата звернення: 01.02.19).
27. Міжвідомча комісія з міжнародної торгівлі : рішення від 31.07.2017 № СП - 377/2017/4411-05. URL: <https://ukurier.gov.ua/uk/articles/mizhvidomcha-komisiya-z-mizhnarodnoyi-torgivli1223/> (дата звернення: 15.06.20).
28. Яворський В. Т., Калимон Я. А., Чайко Н. Й., Знак З. О. Одержання товарних і спеціальних сортів сірки при очищенні газів від сірководню хінгідронним методом. *Вісник державного університету «Львівська політехніка»*. 2001. №426. С. 180-182.
29. Спосіб одержання гранульованих мінеральних добрив з сірчаним покриттям : патент 68158А Україна. В 01 J 13/02 / Яворський В. Т., Калимон Я. А., Тригуба О. О., Чайко Н. Й.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». № 2003109649; заявлено: 27.10.2003; опубліковано: 15.07.2004. Бюл. №6.
30. Мотин Н. В., Васильев Ю. Э., Шубин А. Н., Алехина М. Н., Ткачев В.П. О целесообразности создания новой подотрасли промышленности – серных строительных композитов. *НефтеГазоХимия*. 2016. № 2. С. 8-13.
31. Maninder S., Kunal J., Sukhjinder S.K. Use of Sulphur as an Additive in Bitumen: A Review. *International Journal of Engineering and Technology*. 2020.

Vol.7. N10. P.36-43.

32. Знак З. О., Яворський В. Т. Моніторинг шинної промисловості України та перспектив розвитку її сировинної бази. *Науково-технічна інформація*. 2005. №3. С. 25-28.
33. Калимон Я. А., Знак З.О., Позняк І. В Одержання полімерної сірки із відхідних тіосульфатних розчинів очищення газів від сірководню хінонними методами. *Вопросы химии и химической технологии*. 2005. №5. С. 53-57.
34. Знак З.О., Яворський В.Т. Технологічні основи процесу перероблення відхідних розчинів натрію тіосульфату з одержанням полімерної сірки. *Углекимический журнал*. 2006. № 5-6, С. 42-46.
35. Miltner M., Makaruk A., Harasek M. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol.161. P.1329-1337.
36. Khan I.U., Mohd Hafiz D.O., Hashim H., Matsuura T., Ismail A.F., Rezaei-Dashtarzhandi M., Azelee I.W. Biogas as a renewable energy fuel – a review of biogas upgrading, utilization and storage. *Energy Conversion and Management*. 2017. Vol.150. P. 277-294.
37. Emma Lindkvist, Magnus Karlsson. Biogas production plants; existing classifications and proposed categories. *Journal of Cleaner Production*. 2018. V.174. P. 1588-1597.
38. Sahota Sh., Shah G., Ghosh P., Kapoor R., Sengupta S., Singh P., Vijay V., Sahay A., Vijay V.K., Thakur I.Sh. Review of trends in biogas upgrading technologies and future perspectives. *Bioresource Technology Reports*. 2018. Vol.1. P.79-88.
39. Мельник В. Ф., Пастернак Р. Г., Яворский В. Т., Калымон Я. А. Современные методы очистки газов от сероводорода. *Обзорная информация. Серия: Сера и Серная промышленность*. Москва : НИИТЭХИМ, 1978. 32 с.
40. Коуль А., Ризенфельд Ф. Очистка газа. Москва : Недра, 1968. 396 с.
41. Стрижов И. Н., Ходанович И. Е. Добыча газа. Москва : Институт компьютерных исследований, 2003. 376 с.
42. Грунвальд В. Р. Технология газовой серы. Москва : Химия, 1992. 272 с.
43. Kohl A.L., Nielsen R.B. Gas Purification. 5-th Edition. Houston: Gulf

Publishing Company, 1997. 1395 p.

44. Технологии переработки природного газа и конденсата : справочник : в 2 ч. Ч.1 / под ред. В. И. Мурина, Н. Н. Кисленко, Ю. В. Суркова. Москва : ООО Недра-Бизнесцентр, 2002. 517 с.
45. Николаев В. В., Бусыгина Н. В., Бусыгин И. Г. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа. М: Недра, 1998. 184 с.
46. Венцковська Я., Братичак М., Топільницький П. Каталітично-адсорбційне знесірчення газів. Вроцлав - Львів, 2000. 183 с.
47. Слюзар А. В., Знак З. О., Калимон Я. А., Буклів Р. Л. Методи очищення і перероблення сірководеньвмісних газів (огляд). *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. № 3(124). С. 83-97.
48. De Angelis A. Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. Vol. 113-114. P. 37-42.
49. Кайзер М., Зова Ф., Никишичев С. Сравнительный анализ современных технологий десульфурации коксового газа. *Черные металлы*. 2012. С.19-24.
50. Голубева И.А. Проблемы производства и утилизации газовой серы в России, основные направления их решения. *НефтеГазоХимия*. 2015. №1. С.22-27.
51. Slyuzar A., Kalymon Y., Bukliv R. Classification of methods of gases purification from hydrogen sulfide. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2018. Vol. 1, № 2. P. 27–31.
52. Wang L., Cao B., Wang Sh., Yuan Q. H₂S catalytic oxidation on impregnated activated carbon: Experiment and modelling. *Chemical Engineering Journal*. 2006. Vol. 118. № 3. P.133-139.
53. Petit C., Levasseur B., Mendoza B., Bandosz T.J. Reactive adsorption of acidic gases on MOF/graphite oxide composites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. Vol. 154. P.107-112.
54. Chen J., Xie Zh. Removal of H₂S in a novel dielectric barrier discharge reactor with photocatalytic electrode and activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 261. P. 38-43.
55. Sitthikhankaew R., Chadwick D., Assabumrungrat S., Laosiripojana N. Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated

- activated carbons. *Fuel Processing Technology*. 2014. Vol. 124. – P. 249-257.
56. Sigot L., Obis M.F., Benbelkacem H., Germain P., Ducom G. Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. № 41. P. 18533-18541.
57. Özekmekci M., Salkic G. Fellah M.F. Use of zeolites for the removal of H₂S: A mini-review. *Fuel Processing Technology*. 2015. Vol. 139. P. 49-60.
58. Sigot L., Ducom G., Germain P. Adsorption of hydrogen sulfide (H₂S) on zeolite (Z): Retention mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol.287. P.47-53.
59. Павлова И. Н., Илибаев Р. С., Дроздов В. А., Кутепов Б. И. Адсорбционная осушка и очистка природного газа от примесей H₂S и CO₂ на обменных формах цеолитов А и X без связующих веществ. *Химическая технология*. 2012. Т.11. С. 648-652.
60. Augelletti R., Conti M., Annesini M. C. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol.11. P.1390-1398.
61. Kapoor R., Subbarao P. M., Vijay V. K., Shah G., Sahota S., Singh D., Verma M. Factors affecting methane loss from a water scrubbing based biogas upgrading system. *Applied Energy*. 2017. Vol. 208. P.1379-1388.
62. Банников Л. П., Костенко А.В., Нестеренко С. В., Панасенко В. А. Особенности совместного поглощения кислых компонентов коксового газа раствором моноэтаноламина. *УглеХимический журнал*. 2014. № 5-6. С. 34-40.
63. Банников Л. П., Костенко А. В., Нестеренко С. В. Повышение селективности извлечения сероводорода из коксового газа раствором метилдиэаноламина. *УглеХимический журнал*. 2015. №1. С. 30-35.
64. Huttenhuis P. J., Agrawal N. J., Hogendoorn J. A, Versteeg G. F. Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. *Materials Science and Engineering*. 2007. Vol. 55. №. 1-2. P. 122-134.
65. Белошайка И. В., Сикан И. И., Зоря С. И., Мукина Н. В., Грабко В. В., Ковалев Е. Т., Банников Л. П. Двухступенчатая вакуум-карбонатная сероочистка коксового газа на предприятии ОАО «АрселорМиттал Кривой

- Рог». *УглеХимический журнал*. 2010. № 1-2. С. 54-60.
66. Zhang Y., Sunarso J., Liu S., Wang R. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: a review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2013. Vol.12. P.84-107.
67. Mallada R., Menéndez M. Inorganic membranes: synthesis, characterization and applications. *Membrane Science and Technology*. Elsevier, 2008. Vol.13. 480 p.
68. Ahmed I., Yusof Z.A.M., Beg M.D.H. Fabrication of polymer based mix matrix membrane - a short review. *International Journal of Basic and Applied Sciences*. 2010. Vol. 10. P. 14-19.
69. Chua M.L., Xiao Y.Ch., Chung T.-Sh. Modifying the molecular structure and gas separation performance of thermally labile polyimide based membranes for enhanced natural gas purification. *Chemical Engineering Science*. 2013. Vol. 104. P. 1056-1064.
70. Nour M., Berean K., Chrimes A., Zoolfakar A.S., Latham K., McSweeney Ch., Field M. R., Sriram Sh., Kalantar-zadeh K., Ou J.Zh. Silver nanoparticle/PDMS nanocomposite catalytic membranes for H₂S gas removal. *Journal of Membrane Science*. 2014. Vol. 470. P. 346-355.
71. Jiang Y. L., Zhu M. J. Separation technologies for current and future biorefineries—status and potential of membrane-based separation. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. 2013. Vol. 2. №. 6. P.673-690.
72. Scholz M., Melin T., Wessling M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 17. P. 199-212.
73. Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E. Permeation through CO₂ selective glassy membranes in the presence of hydrogen sulfide. *AIChE Journal*. 2012. Vol. 58. № 3. P. 967-973.
74. Makaruk A., Miltner M., Harasek M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*. 2010. Vol.74. №.1. P. 83-92.
75. Zeng B., Li H., Huang T., Liu Ch., Yue H., Liang B. Kinetic study on the sulfidation and regeneration of manganese-based regenerable sorbent for high

- temperature H₂S removal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol.54. №.4. P.1179-1188.
76. Blatt O., Helmich M., Steuten B., Hardt S., Bathen D., Wiggers H. Iron oxide/polymer-based nanocomposite material for hydrogen sulphide adsorption applications. *Chemical Engineering and Technology*. 2014. Vol. 37. № 11. P. 1938-1944.
77. Long N. Q., Loc T. X. Experimental and modelling study on room-temperature removal of hydrogen sulphide using a low-cost extruded Fe₂O₃-based adsorbent. *Adsorption*. 2016. Vol. 22. № 3. P. 397-408.
78. Flytzani-Stephanopoulos M., Sakbodin M., Wang Z. Regenerative adsorption and removal of H₂S from hot fuel gas streams by rare earth oxides. *Science*. 2006. Vol. 312. № 5779. P. 1508-1510.
79. Gil-Lalaguna N., Sanchez J. L., Murillo M. B., Gea G. Use of sewage sludge combustion ash and gasification ash for high-temperature desulphurization of different gas streams. *Fuel*. 2015. Vol. 141. P. 99-108.
80. Micucci L. Optimize Claus operations: New methods consider applying higher ratios of H₂S to SO₂ to increase processing flexibility for this refinery unit. *Hydrocarbon Process*. 2005. Vol. 84. № 12. P. 78-80.
81. Salisu I., Ramees K.R., Abhijeet R. Roles of hydrogen sulfide concentration and fuel gas injection on aromatics emission from Claus furnace. *Chemical Engineering Science*. 2017. Vol. 172. P. 513-527.
82. Шульга А. А., Дзун Е. Е., Жарова О. В. Банников Л. П., Смирнова А. В. Особенности производства серы из кислых газов моноэтаноламиновой сероочистки коксового газа методом Клауса на ПАО «ЕВРАЗ Днепродзержинский КХЗ». *УглеХимический журнал*. 2015. № 12. С.30-34.
83. Артемова И. И., Зинченко Т. О., Золотовский Б. П., Молчанов С. А. Совершенствование способа получения газовой серы. *Катализ в промышленности*. 2009. № 2. С. 33-38.
84. Li Kuo-Tseng, Wu Kuo-Shan. Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur on vanadium-based catalysts containing tin and antimony. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001. Vol.40. № 4. P. 1052-1057.
85. Слюзар А. В., Зозуля Г. І. Утилізація сульфідно-лужних стоків на ЗАТ

- «Лукор» шляхом взаємного знешкодження відходів. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. Львів, 2005. № 529. С. 3-5.
86. Krischan J., Makaruk A., Harasek M.J. Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 215-216. P. 49-56.
87. Couvert A., Charron I., Laplace A., Renner C., Patria L., Requieme B. Treatment of odorous sulphur compounds by chemical scrubbing with hydrogen peroxide – Application to a laboratory plant. *Chemical Engineering Science*. 2006. Vol. 61. № 22. P. 7240-7248.
88. Ter Maat H., Hogendoorn J.A., Versteeg, G.F. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent. Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. *Separation and Purification Technology*. 2005. Vol. 43. № 3. P. 183-197.
89. Djeine C., Schiavon M., Niklevicz R.R., Arioli R., Frare L.M., Arroyo P.A., Gimenes M.L., Pereira N.C Removal of H₂S and CO₂ from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution. *Renewable Energy*. 2017. Vol. 109. P. 188-194.
90. Deshmukh G.M., Shete A., Pawar D.M. Oxidative absorption of hydrogen sulfide using an iron-chelate based process: Chelate degradation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2013. Vol. 88. № 3. P.432-436.
91. De Angelis A., Bellussi G., Pollesel P., Perego C. New method for H₂S removal in acid solutions. *ChemSusChem*. 2010. Vol. 3. № 7. P. 829-833.
92. Safarzadeh-Amiri A., Zhang Y., El-Din M. G. Kinetic study of the oxidation of hydrogen sulfide by Fe(III)-Tetrapolyphosphate (TPP) and Fe(II)-TPP by O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. Vol. 218. P. 186-191.
93. Bannikov L., Smirnova A., Nesterenko S. Interpretation of salts influence on the regeneration process of rich thioarsenate solution by oxidative-reduction potential measurement. *Chemistry and Chemical Technology*. 2016. Vol. 10. № 1. P. 67-72.
94. Tarumi M., Matsuzaki Y., Suzuki K. Theoretical study on the redox reaction mechanism of quinone compounds in industrial processes. *Chemical Engineering Science*. 2019. Vol. 199. P. 381-387.

95. Dong Y., Ling K.Ch., Zhang W.Sh., Luo H.F. Mechanism for the formation of elemental sulfur from modified Stretford process. *Advanced Materials Research*. 2001. Vol. 233-235. P. 892-896.
96. Gonzalez-Sanchez A., Revah S. The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme and Microbial Technology*. 2007. Vol. 40. № 2. P. 292-298.
97. Vikromvarasiri N., Pisutpaisal N. Hydrogen sulfide removal in biotricking filter system by *Halothiobacillus neapolitanus*. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. Vol.41. № 35. P. 15682-15687.
98. Syed M., Soreanu G., Falletta P., Béland M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes – A review. *Canadian Biosystems Engineering*. 2006. Vol. 48. P. 2.1-2.14.
99. Singh R., Mandal S.K. Microbial removal of hydrogen sulfide from biogas. *Energy Sources. A*. 2011. Vol. 34. № 4. P. 306-315.
100. Gui-Bing Z., Sanil J., Ji-Jun Z., Jerry C. H., Suresh S. M., Legowski S., Ackerman J. F., Morris D. Argyle Production of pulsed and sulfur from hydrogen sulfide in a nonthermal-plasma pulsed corona discharge reactor. *Chemical Engineering Science*. 2007. Vol. 62. № 8. P. 2216-2227.
101. Yavorsky V., Znak Z. Hydrogen sulfide decomposition in ultrahigh-frequency plasma. *Chemistry and Chemical Technology*. 2009. Vol. 2. № 4. P. 129-131.
102. Lin H., Williams N., King A., Bo Hu. Electrochemical sulfide removal by low-cost electrode materials in anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 297. P. 180-192.
103. Ateya B. G., Al-Kharafi F. M., Abdallah R. M., Al-Azab A. S. Electrochemical removal of hydrogen sulfide from polluted brines using porous flow through electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005. Vol. 35. P. 297-303.
104. Eleni V., Thomas P., Antonin P., Ilje P., Korneel R. Electrochemical sulfide removal and caustic recovery from spent caustic streams. *Water Research*, 2016. Vol. 92. P. 38-43.
105. Pourbaix M., Pourbaix A. Potential – pH equilibrium diagrams for the system S-H₂O from 25 to 150°C. *Geochimica and Cosmochimica. Acta*, 1992. Vol. 56 (8). P.

3157-3178.

106. Способ мокрой очистки газов от сероводорода и устройство для его реализации: Патент 2110472 РФ, С 01 В 17/05, В 01 D 53/14. / Редин В.А., Поспелов А.П., Чередниченко В.Л., Канцедал Л.Д., Куковицкий Н.Н., Сулейманов Е. Г. № 92014706/25. Заявл. 28.12.1992; Оpubл. 10.05.1998.
107. А. Слюзар, Н. Салятицька, М. Крецул. Хінгідронний метод очищення паливних газів від сірководню з електрохімічною регенерацією хінгідронного каталізатора. *Львівські хімічні читання – 2015* : збірник наукових праць XV наукової конференції, Львів, 24-27 травня 2015 р. Львів, 2015. С. У70.
108. Цесьляр Р., Томаль С., Зайдель Р., Ноцонь В. Сероочистка коксового газа на коксохимических заводах Польши каталитически-содовым методом КАТ-СОД. *Кокс и химия*. 2002, №2. С.18-21.
109. Яворский В.Т., Мельник В.Ф., Ковальский И.О., Менковский М.А. Очистка хвостов автоклавных плавок от сероводорода. *Химическая промышленность*. 1973. № 1. С. 41–43.
110. Яворский В.Т., Мельник В.Ф., Коноваленко З.Л., Калымон Я.А., Менковский М.А. Абсорбция сероводорода из газов хинонным методом в камере с S-образными разбрызгивателями. *Журнал прикладной химии*. 1974. Т. 47. № 6. С. 1294–1298.
111. Яворский В.Т., Мельник В.Ф., Калымон Я.А., Коноваленко З.Л. Влияние состава поглотительного раствора на его абсорбционные свойства при очистке газов от сероводорода хинонным методом. *Вопросы химии и химической технологии*. 1974. Вып. 34. С. 101–106.
112. Калимон Я.А. Дослідження процесу очищення кисневмісних газів від сірководню содовим розчином хінону і його похідних: автореферат дисертації кандидата технічних наук : 05.17.01. Львів, 1975. 23 с.
113. Знак З.О. Інтенсифікація і оптимізація хінгідронного методу очистки газів від сірководню з одержанням сірки: автореферат дисертації кандидата технічних наук: 05.17.01. Львів, 1992. 22 с.
114. Знак З.О., Левашова В.Л. Исследование структуры полимера хингидрона методами ИК- и ЭПР-спектроскопии. *Вестник Львовского политехнического*

- института*. 1989. № 231. С. 33–35.
115. Знак З.О., Яворский В.Т., Левашова В.Л. Процесс полимеризации хингидрона в щелочной среде. *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 31. Вып. I. С. 197–202.
116. Калимон Я. А. Теоретичні основи і технології очищення газів і рідин від сульфідної сірки : автореферат дисертації доктора технічних наук : 05.17.01. Львів, 1999. 32 с.
117. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Чайко Н.Й., Знак З.О. Дослідження впливу концентрації хінгідрону в поглинальному розчині на хемосорбцію сірководню. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2002. № 5. С. 32–34.
118. Калимон Я. А. Теоретичні основи і технологія очищення кисневмісних газів від сірководню хінгідронним методом. *Журнал Українського інженерного товариства «Технічні вісті. Technical news»*. Львів, 1998-1(6), 2(7). С. 23-25.
119. Яворський В.Т., Чайко Н.Й., Калимон Я.А., Знак З.О. Очищення безкисневих газів від сульфідної сірки. *Вісник Державного університету “Львівська політехніка”*. 2000. № 414. С. 189–191.
120. Калимон Я.А., Яворський В.Т., Знак З.О., Чайко Н.Й. Поглинальні розчини на основі хінгідрону для очищення газів від сірководню. *Вісник Державного університету “Львівська політехніка*. 2001. № 18. С. 145–150.
121. Яворский В.Т., Ковальский И.О., Микула О.Я. Очистка газов выбросов от сероводорода на Роздольском ПО “Сера”. *Вестник Львовского политехнического института*. 1987. № 211. С. 81-82.
122. Яворский В.Т., Менковский М.А., Мельник В.Ф., Калымон Я.А., Коноваленко З.Л. Регенерация поглотительного раствора при очистке газов от сероводорода с получением элементарной серы. *Химическая промышленность*. 1978. № 7. С. 524–526.
123. Калимон Я.А. Регенерація поглинального розчину в процесі очищення природних сірководневих газів. *Вісник Державного університету “Львівська політехніка”*. 1998. № 333. С. 51–53.
124. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Чайко Н.Й., Знак З.О. Дослідження процесу декарбонізації поглинального хінгідронного розчину. *Сборник трудов международной научно-практической конференции «Современные проблемы*

- химической технологии неорганических веществ*». Одеса, 2001. Т. 2. С.306-308.
125. Калимон Я.А. Флотація сірки із поглинального розчину при очищенні газів від сірководню хінгідронним методом. *Вісник Державного університету «Львівська політехніка»*. 1997. № 316. С. 174–176.
126. Слюзар А. В., Яворський В. Т., Калимон Я. А., Чайко Н. Й. Адсорбція хінгідрону із поглинального розчину активованим вугіллям. *Хімічна промисловість України*. 2003. № 6. С. 28–32.
127. Семенова В.И., Яворский В.Т., Калымон Я.А. Исследование растворимости в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и кристаллизационный метод разделения поглотительного раствора при очистке газов от сероводорода хингидронным методом. *Журнал прикладной химии*. 1981. Т.54, №5. С. 1011-1017.
128. Знак З.О. Теоретичні основи і технології полімерної сірки із сірководню та продуктів його утилізації : дисертація доктора технічних наук : 05.17.01. Львів, 2007. 292 с.
129. Гелеш А.Б. Отримання стабілізованої полімерної сірки з розчинів натрію тіосульфату: автореферат кандидата технічних наук : 05.17.01. Львів, 2003. 20 с.
130. Баранович Д.С. Одержання полімерної і дисперсної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату в закритій системі : автореферат кандидата технічних наук : 05.17.01. Львів, 2008. 20 с.
131. Позняк І.В. Одержання стабілізованої полімерної сірки із натрію тіосульфату як відходу промислових виробництв : автореферат кандидата технічних наук : 05.17.01. Львів, 2007. 16 с.
132. Спосіб отримання полімерної сірки : патент 43216 Україна / Яворський В.Т., Знак З. О., Гелеш А. Б. № 2001042418; заявл. 10.04.2001; опубл. 15.11.2001. Бюл. № 10.
133. Знак З.О., Яворський В.Т. Одержання полімерної сірки внаслідок електрохімічного перероблення відхідних тіосульфатних розчинів. *Вопросы химии и химической технологии*. 2007. № 2. С. 53–56.
134. Яворський В. Т., Знак З. О., Гелеш А. Б. Отримання стабілізованої полімерної сірки кислотним розкладанням натрію тіосульфату. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 1999. №361. С.11-15.

135. Калимон Я.А., Знак З.О., Позняк І.В. Вулканізація каучуку полімерною сіркою, отриманою кислотним розкладом тіосульфатних розчинів очищення газів від сірководню хінонними методами. *Науковий вісник НЛТУУ*, 2007. Вип. 17/2. С. 85–88.
136. Астрелін І. М., Запольський А. К., Супрунчук В. І. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин / за редакцією А. К. Запольського. Київ : Вища школа, 1992. 399 с.
137. Данквертс П. В. Газожидкостные реакции / перевод с английского И. А. Гильденבלата. Москва: Химия, 1973. 780 с.
138. Рамм В. М. Абсорбция газов. Москва : Химия, 1976. 656 с.
139. Литвиненко М.С. Очистка коксового газа от сероводорода. Харьков: Металургиздат, 1959. 309 с.
140. Кафаров В. В. Основы массопередачи: системы газ–жидкость, пар–жидкость, жидкость–жидкость. 3-е издание, переработанное и дополненное Москва : Высшая школа, 1979. 439 с.
141. Товажнянский Л.Л. и др. Процессы и аппараты химической технологии: учебник: В 2-х ч.; ред. Л. Л. Товажнянский. Х: НТУ "ХПИ". Ч.2. 2005. 531 с.
142. Mass Transfer in Chemical Engineering Processes / Edited by Jozef Markoš InTech, 2011. 318 p. URL : <https://www.intechopen.com/books/mass-transfer-in-chemical-engineering-processes> .
143. Гребенюк А. Ф., Ходаковский В. А., Черникова В. Е., Милютин А. В. Оценка диффузионных сопротивлений фаз при абсорбции сероводорода из коксового газа. *Кокс и химия*. 2002. №8. С. 18-21.
144. Гелеш А. Б. Наукові засади та технології комплексної утилізації газоподібних і рідких відходів та енергії у виробництві титану(IV) оксиду: дисертація доктора технічних наук : 05.17.01. Дніпро, 2017. 345 с.
145. Животовский А. Г. Скруберная камера с S-образными разбрызгивателями и рациональность ее применения в некоторых производствах. Львов : Львовский политехнический институт, 1959. 142 с.
146. Яворский В.Т., Лавриненко А.А. Исследование работы S-образных разбрызгивающих устройств горизонтальных скрубберных камер. *Журнал*

- прикладной химии*. 1987. Т.60, № 4. С. 824–828.
147. Лавриненко А. А. Гидродинамика и массообмен в скрубберной камере с S-образными разбрызгивателями : автореферат диссертации кандидата технических наук : 05.17.01. Львов, 1989. 19 с.
148. Лавриненко А.А. Яворский В.Т. К вопросу об оптимизации массообменного процесса в скруббере с S-образными разбрызгивателями. *Совершенствование технологических процессов производства серы*. Москва: НИИТЭХИМ, 1982. С. 43-48.
149. Устройство для разбрызгивания жидкости в механических скрубберных камерах : А.с. 1118421. СССР, МКИ³ В 05 В 3/12. / А.А. Лавриненко, В.Т. Яворский, А.Ф. Гресько. №3626393/23-05; Опубл. 15.10.84. Бюл. №38.
150. Яворский В.Т., Лавриненко А.А., Тымчак И.О., Данилюк Г.И. Исследование работы S-образного разбрызгивателя жидкости конструкции А.Г. Животовского. *Вопросы химии и химической технологии*. 1987. Вып. 83. С. 103–109.
151. Яворський В.Т., Калмиков В.В., Калимон Я.А., Гелеш А.Б. До питання про вибір масообмінного апарата для каталітичного рідкофазного очищення кисневмісних газів від сірки (IV) оксиду. *Вісник Державного університету «Львівська політехніка»*. 2004. № 516. С. 3–6.
152. Масообмінний апарат : патент №109946. Україна В 01D53/14 / Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Калимон Я.А., Знак З.О. ; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». № a201400032; заявлено: 08.01.2014; опубліковано: 26.10.2015. Бюл. № 20.
153. Yavorskiy V., Helesh A. Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system. *Chemistry and Chemical Technology*. 2015. Vol. 9. №. 4. P. 471-478.
154. Яворський В.Т., Калмиков В.В., Калимон Я.А., Гелеш А.Б. Рідинно-фазне каталітичне окиснення сірки (IV) оксиду в скрубберній камері з ковшоподібними диспергаторами. *Вісник Державного університету «Львівська політехніка»*. 2005. № 529. С. 6–8.
155. Яворський В. Т., Калмиков В. В., Калимон Я. А. Диспергатор рідини ковшоподібної форми. Дослідження на стендовій установці. *Хімічна*

- промисловість України*. 2006. № 4. С. 24–28.
156. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. М.: Химия, 1985. 328с.
157. Яворський В. Т., Гелеш А. Б., Яворський І. Є., Калимон Я. А. Теоретичний аналіз хемосорбції сульфур(IV) оксиду. Обґрунтування вибору ефективного масообмінного апарата. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. № 1(6). С. 32-40.
158. Некрасов Б. В. Основы общей химии : в 2 т. Т.1. Издание 3-е, исправленное и дополненное. Москва : Химия, 1973. 656 с.
159. Жданов С.И. Электрохимия серы и ее неорганических соединений. Итоги науки и техники. Серия Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1981. Т.17. С.230-283.
160. Шмаков С.А., Тарасевич М.Р., Дрибинський А.В., Рылов В.А. Кинетика реакции электроокисления сероводорода на активированном угле. *Электрохимия*. 1989. Т.15. №3. С. 376-382.
161. Шмаков С.А., Дрибинський А.В., Тарасевич М.Р., Рылов В.А. Адсорбция диоксида серы и сероводорода на активированном угле. *Электрохимия*. 1989. Т.15. №2. С.147-152.
162. Шмаков С.А., Дрибинський А.В., Тарасевич М.Р., Рылов В.А. Электрохимическое окисление сероводорода на углеродных катализаторах и дисперсном золоте. *Электрохимия*. 1986. Т.12. №10. С. 1368-1370.
163. Паланкер В.Ш., Гаджиев Р.А. Адсорбция сероводорода на карбиде вольфрама и ее влияние на электроокисление водорода. *Электрохимия*. 1975. Т.11. С. 1075-1076.
164. Сисенов Г. К., Абасова Н.К., Богдановская В.А., Тарасевич М.Р. Образование сероводорода при поляризации сульфидных минералов. *Электрохимия*. 1989. №5. С. 726-728.
165. Kapusta S., Viehbeck A., Wiehelm S. M., Hackerman N. The anodic oxidation of sulfide on platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1983. 153. P.157-174.
166. Loucka T. The adsorption of sulphur and of simple organic substances on platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1972. 36. P.369-381.
167. Buckley A.N., Hamilton I. C., Woods R. An investigation of the sulphur (-2)/

- sulphur(0) system on gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1987. 216. P.213-227.
168. Tor Hemmingsen. The electrochemical reaction of sulphur-oxygen compounds. Part 1. A review of literature on the electrochemical properties of sulphur/sulphur-oxygen compounds. *Electrochimica Acta*. 1992. Vol.37. №15. P. 2775-2784.
169. Farooque M., Fahicly T.Z. The electrochemical oxidation of hydrogen sulfide in the Tafel Region and under mass transport control. *Journal of Electrochemical Society : Electrochemical Science and Technology*. 1978. Vol.125. №4. P.544-546.
170. Briceno A., Chander S. Oxidation of hydrosulphide ions on gold. Part 1: A cyclic voltammetry study. *Journal of applied electrochemistry*. 1990. 20. P.506-511.
171. Briceno A., Chander S. Oxidation of hydrosulphide ions on gold. Part 2: Characterization of gold/aqueous hydrosulphide solution interface. *Journal of applied electrochemistry*. 1990. V20. P.512-517.
172. Головей С.А. Вплив сульфідів заліза на корозію і наводнювання вуглецевих сталей та їх сірководневе корозійне розтріскування : дисертація кандидата технічних наук : 05.17.14. Львів, 2018. 122 с.
173. Yougui Zheng, Bruce Brown, Srdjan Nesic. Electrochemical study and modeling of H₂S corrosion of mild steel. *Corrosion*. 2014. Vol. 70. No. 4. p. 351-365.
174. Берберова Н.Т. Неизвестные свойства сероводорода. *Соросовский образовательный журнал*. 2001. Т.7. № 9. С.38-42.
175. Шинкарь Е.В., Швецова А.В., Седики Д.Б., Берберова Н.Т. Редокс-активация сероводорода в реакции с циклогептаном. *Электрохимия*. 2015. Т.51. №11. С. 1182-1189.
176. Гурьянова И.А., Литовченко В.Д., Омельчук А.А., Козин В.Ф. Электролиз тиосульфатных растворов серебра. *Украинский химический журнал*. 2003. Т. 69. № 3. С. 59-63.
177. Павличенко В.Ф., Исламгулова В.Р., Смирнов Ю.Д. Шитова Э.Н. Электрохимическое разрушение тиосульфата натрия. *Журнал прикладной химии*. 1993. Т66. вып.8. С. 1698 – 1703.
178. La Mer V.K., Rideal E.K. The influence of hydrogen concentration on the auto-oxidation of hydroquinone. A note on the stability of the quinhydrone electrode.

- Journal of the American Chemical Society*. 1924. 46. P.223–231.
179. Eun Jin Son, Jae Hong Kim, Kayoung Kim and Chan Beum Park. Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. Vol. 4. P. 11179-11202.
180. Partha Sarathi Guin, Saurabh Das and Mandal P. C. Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review. *International Journal of Electrochemistry*. 2011. Vol. 2011. P. 1-22.
181. Bailey S.I., Ritchie I.M. A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones. *Electrochimica Acta*. 1985. V13. N1. P. 3-12.
182. Rafiee M., Nematollahi D. Voltammetry of Electroinactive Species Using Quinone/Hydroquinone Redox: A Known Redox System Viewed in a New Perspective. *Electroanalysis*. 2007. V19. N13. P. 1382 – 1386.
183. Фиошин М.Я., Кокарев Г.А., Колесников В.А., Базакин В.И., Сороковых А.Т. Исследование процесса электрохимического окисления фенола в хинон. *Электрохимия*. 1977. С. 381-384.
184. Michaelis L. Semiquinones, the intermediate steps of reversible organic oxidation – reduction. *Chemical Reviews*. 1935. V16. P. 243-249.
185. Берборова Н.Т. Органические ион-радикалы. *Соросовский образовательный журнал* 1999. №5. С. 48-53.
186. Яо Лу-ань, Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Кинетика электрохимических процессов в системе хинон-гидрохинон. *Электрохимия*. 1965. т.1, вып.2. С.170-175.
187. Яо Лу-ань, Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Кинетика электрохимических процессов в системе хинон-гидрохинон. *Электрохимия*. 1965. т.1, вып.2. С.176-181.
188. Оразбекова Н.К., Кулиев С.А.Сейтжанов А.Ф., Фасман А.Б., Васильев Ю.Б. Абсорбция гидрохинона на гладком платиновом электроде// *Электрохимия*. 1992. Т.28. Вып.6. С.849-855.
189. Оразбекова Н.К., Сейтжанов А.Ф., Фасман А.Б., Васильев Ю.Б. Влияние структуры платинированного платинового электрода на адсорбцию гидрохинона. *Электрохимия*. 1992. Т.28. Вып.3. С.343-348.

190. Revenga J., Rodríguez F., Tijero J. Study of the Redox Behavior of Anthraquinone in Aqueous Medium. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013. V. 141. P. 330-333.
191. Arthur D., Broadbent J., Melanson R. The Redox Behavior of 9,10-Anthraquinone-2-sulfonate in Acidic Aqueous Solution. *Canadian Journal of Chemistry*. 1975. V. 53. P. 3757-3760.
192. Haque M., Muhibur M. Aqueous Electrochemistry of Anthraquinone and Its Correlation with the Dissolved States of a Cationic Surfactant. *Journal of Solution Chemistry*. 2011. V. 40. P. 861-875.
193. Astudillo L., Rivera L., Brito-Gómez R., Tremont J. Electrochemical study of 1,4-benzoquinone on gold surface modified. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2010. V. 33. P. 56-60.
194. Vijay R. Chaudhari, Mohsin A. Bhat, Pravin P. Ingole, Santosh K. Haram. Self electro-catalysis of hydroquinone on gold electrode in aqueous un-buffered media. *Electrochemistry Communications*. 2009. 11. N5.P. 994-996.
195. Данилов Ф. Й., Проценко В. С. Лінійна та циклічна вольтамперометрія: монографія : у 2-х книгах. Книга 1. Дніпро : ЛІРА, 2016. 192 с.
196. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. Издание 4-е, дополненное и переработанное. Москва : Химия, 1974. 408 с.
197. Блаженова А. Н., Ильинская А. А., Рапопорт Ф. М. Анализ газов в химической промышленности. Москва : ГХИ, 1954. 329 с.
198. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва : Химия, 1984. 448 с.
199. Andriy Slyuzar, Zenoviy Znak, Yaroslav Kalymon. Installation for research of hydrogen sulfide chemisorption from gases by a quinhydrone absorbing solution under pressure. *Chemical technology and engineering : proceedings of the 3rd International scientific conference, Lviv, June 21–24th, 2021. Lviv, 2021. P. 62–66.*
200. Калимон Я. А., Знак З. О., Гелеш А. Б., Савчук Л. В. Дослідження процесу абсорбції кисню повітря в апараті з суцільним барботажем шаром. *Питання хімії та хімічної технології*. 2018. № 5. С. 102-110.
201. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии

- неорганических веществ / под ред. Лобойко А. Я. Харьков: Основа, 1993. 216 с.
202. Постійний технологічний регламент цеху з виробництва хлору і каустичної соди мембранним методом. ТОВ «Карпатнафтохім», м. Калуш. 2010 р.
203. Прыскалов И.Н., Зайцев Н.К., Мещеряков С.В. Опыт внедрения потенциометрической методики определения сероводорода на Оренбургском газоперерабатывающем заводе. *Технология нефти и газа*. 2008. № 6. с. 38-42.
204. Знак З.О., Гнатишин Н.М. Дослідження процесу очищення стоків ВАТ «Карпатнафтохім» розчинами натрію гіпохлориту потенціометричним методом. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. 2012. № 726. С. 20-24.
205. Пацай І.О. Потенціостат - гальваностат MTech PGP-550M. URL: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/devices.htm>.
206. Яворський В. Т., Калимон Я. А., Знак З. О., Чайко Н. Й. Технологія приготування поглинального розчину на основі хінідрону для очищення газів від сірководню. *Екотехнологии и ресурсосбережение*. 2000. № 5. С. 56-59.
207. Справочник химика. Т.3. М - Л: Химия, 1965. 1008 с.
208. Yalkowsky S.H., Yan H., Jain P. Handbook of aqueous solubility data. 2nd ed. CRC Press, 2010. p. 866.
209. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. 278 с.
210. Калимон Я. А. Теоретичні основи і технології очищення газів і рідин від сульфідної сірки: дисертація доктора технічних наук: 05.17.01. Львів, 1999. 338 с.
211. Вредные вещества в промышленности : справочник для химиков, инженеров и врачей : в 3 т. Т. 3: Неорганические и элементарорганические соединения / под редакцией Н. В. Лазарева и И. Д. Гадаскиной. Ленинград : Химия, 1977. 608 с.
212. Амелин А. Г. Производство серной кислоты из сероводорода по методу мокрого катализа. Москва : Госхимиздат, 1960. 176 с.
213. Лидин Р. А. Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. Москва : Химия, 1987. 320 с.
214. Панчишин А., Калимон Я., Слюзар А. Оцінка розчинності компонентів хінгидронного поглинального розчину. *Львівські хімічні читання-2009* : збірник наукових праць XII наукової конференції, м. Львів, 1-4 червня 2009 р.

- Львів, 2009. С. Т.17.
215. Яворський В.Т., Слюзар А.В. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Властивості поглинальних розчинів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 2013. № 761. С. 53–57.
216. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я. А. Срібний В.М. Фізико-хімічні властивості хінгідронних поглинальних розчинів для очищення безкисневих газів від сірководню. *Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 2010, С. 107-109.
217. Дж. Перри. Справочник инженера-химика. Т.1 / перевод с англ. под ред. Жаворонкова Н. М., Романкова П. Г. Л : Химия, 1969. 640 с.
218. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учебное пособие для вузов / под редакцией П. Г. Романкова. 10-е изд., переработаное и дополненное. Ленинград : Химия, 1987. 576 с.
219. Флореа О., Смигельский О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии. Москва : Химия, 1971. 225 с.
220. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А. Очищення газів від сірководню. Вплив концентрації реагентів на поглинальні властивості хінгідронного розчину. *Хімічна промисловість України*. 2011. № 1(102). С. 26–30.
221. А. Слюзар, Я. Калимон, З. Знак, Р. Буклів, М. Бортник. Хінгідронний метод очищення природних і технологічних газів від сірководню. Вибір масообмінного обладнання. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : тези доповідей ІХ міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів 14-18 травня 2018р. Львів, 2018. С. 122-125.
222. Яворський В. Т., Слюзар А. В., Калимон Я. А., Мерцало І. П. Електрохімічні властивості хінгідрону в лужному розчині. *Вісник НТУ «Харківський політехнічний інститут»*. 2005. № 16. С. 166–169.
223. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Мерцало І.П., Калимон Я.А. Зміна окисно-відновних властивостей хінгідронного каталізатора в процесі приготування і експлуатації хінгідронного поглинального розчину. *Новітні енерго- та*

- ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем* : збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції, м. Одеса, 9-13 вересня 2013 р. Одеса, 2013. Т.2. С. 260-262.
224. Л. Черевач, А. Слюзар, І. Мерцало. Вплив циклів абсорбція – регенерація на окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину. *Львівські хімічні читання – 2013* : збірник наукових праць XIV наукової конференції, м. Львів, 26-29 травня 2013 р. Львів, 2013. С. Т35.
225. Яворський В. Т., Слюзар А. В., Мерцало І. П., Калимон Я. А. Вплив методики приготування хінгідронного розчину очищення газів від сірководню на його фізико-хімічні і окисно-відновні властивості. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 4(2). С. 301–304.
226. О. Яворський, А. Слюзар, І. Мерцало. Електрохімічні дослідження розчинів хінгідрону. *Львівські хімічні читання - 2011* : тези доповідей XIII наукової конференції. Львів, 2011. С. Т42.
227. Slyuzar A. V., Khomyak S. V., Kalymon Y. A. The influence of exposure time on changing of the properties of the soda solution of quinhydrone during the quinhydrone catalyst preparation. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2019. Vol. 2, № 2. P. 68–72.
228. Instrumental investigations of the solution of the quinhydrone catalyst - oxidizer of chemisorbed hydrogen sulfide. EastWest Chemistry conference: abstract book, Lviv, Ukraine, October 10–12, 2018. Lviv, 2018. P. 175.
229. Skoog D. A., Holler F J. Principles of Instrumental Analysis. Australia: Thomson Brooks, 2007.
230. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А. Дослідження електрохімічної поведінки лужних розчинів хінгідрону методом циклічної вольтамперії. *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво* : збірник наукових праць. Харків, 2015. С.157.
231. Андрій Слюзар, Іванна Мерцало, Роксоляна Буклів, Семен Хом'як. Окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину в процесах його приготування та експлуатації. *Хімічна технологія та інженерія* : тези доповідей міжнародної наукової конференції, м. Львів, 26-30 червня

- 2017 р. Львів, 2017. С.Т2.
232. Слюзар А. В., Калимон Я. А. Вплив компонентів на окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину. *Питання хімії та хімічної технології*. 2020. № 5 (132). С. 88–97.
233. Slyuzar A. V., Mertsalo I. P., Kozub M. I., Myliutyna P. V., Yakymenko Ya. O. Influence of electrode material on the electrochemical behavior of the absorbing solution of the quinhydrone method of gases purification from hydrogen sulfide. *Chemistry, technology and application of substances*. 2021. Vol. 4, № 1. P. 53–59.
234. А. Слюзар, Я. Калимон, І. Мерцало, Р. Буклів. Циклічна вольтамперометрія хінгідронного окисника-каталізатора на різних електродних матеріалах. *Прикладні аспекти електрохімічного аналізу* : збірник наукових праць VIII Українського з'їзду з електрохімії, м. Львів, 4-7 червня 2018 р. Львів, 2018. Ч.2. С. 246-248.
235. Л. Черевач, А. Слюзар, І. Мерцало, М. Крецул. Вплив концентрації натрію тіосульфату на окисно-відновні властивості хінгідронного каталізатора. *Поступ в нафтогазопереробній промисловості та нафтохімії* : збірник тез доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 19-24 травня 2014 р. Львів, 2014. С. 54.
236. Знак З.О. Интенсификация и оптимизация хингидронного метода очистки газов от сероводорода с получением серы: диссертация кандидата технических наук: 05.17.01. Львов, 1992. 273 с.
237. Кузнецов А. А., Судаков Е. Н. Расчеты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов: справочное пособие. М: Химия, 1983. 224 с.
238. Slyuzar A., Kalymon Ya., Znak Z., Helesh A. Investigating equilibrium in the system of a hydrogen sulfide-quinhydrone absorbing solution. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 5, № 6 (107). P. 76–82.
239. Литвиненко М. С. Равновесие в системе сероводород и углекислота – водные растворы карбоната натрия или калия. *Журнал прикладной химии*. 1952. XXV(5). С. 516-531.
240. Мараховский Л. Ф., Собина Н. А., Кузнецов В. Д., Истомина, В. В. Равновесие в карбонатных растворах при одновременном поглощении H_2S и

- HCN из коксового газа. *Кокс и химия*. 1988. № 7. С. 32-34.
241. Банников Л. П., Ковалев Е. Т., Тошинский В. И. О влиянии балластных солей на повышение парциального давления сероводорода при его улавливании из коксового газа по вакуум-карбонатному методу. *Углекислотный журнал*. 2007. № 6. С. 59-63.
242. Гребенюк А. Ф., Гармата Е. Ю., Милютин А. В. Исследование равновесия при абсорбции сероводорода из коксового газа и регенерации поглотительного раствора вакуум-содовой сероочистки. *Кокс и химия*. 2000. № 9. С. 25-28.
243. Yue J., Chu C., Zhang W., Zheng S. Influence of by-product salts and Na_2CO_3 contents on gas-liquid mass transfer process in wet desulfurization of water gas. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2018. №20. P. 1367–1375.
244. Курилець О. Г., Калимон Я. А. Аналіз низькоконцентрованих сірковмісних газів з вентиляційних викидів виробництва. *Вісник Державного університету «Львівська політехніка»*. 1994. №276. P. 87-88.
245. Спосіб очищення паливних газів від сірководню з одержанням дрібнодисперсної сірки: Пат. 110387 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, А. В. Слюзар ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В01D53/14. № а201400031; заявл. 08.01.2014 ; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24.
246. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Слюзар А.В., Зозуля Г.І. До питання очищення природних газів від сірководню під тиском. *Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Дніпропетровськ, 2005. С. 196-198.
247. Слюзар А. В., Калимон Я. А. Дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином під тиском. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 18–23 травня 2020 р. Львів, 2020. С. 231–233.
248. Hsieh K.T., Aiken R.C. Selective gas absorption under pressure. *Chemical engineering communications*. 1984. P. 367-382.
249. Juan Manuel Colom, Rafael Bilbao, María Abián. Influence of pressure on H_2S oxidation. Experiments and kinetic modeling. *Fuel*. 2019. 258.

DOI:10.1016/j.fuel.2019.116145.

250. Faiz, Rami & Li, Kuibao & Al-Marzouqi, Mohamed. H₂S absorption at high pressure using hollow fiber membrane contactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2014. P. 83. DOI:10.1016/j.cep.2014.06.012.
251. Wiheeb Ahmed & Shamsudin, Ili & Azmier, Mohd & Murat, Muhamad, Kim, Jinsoo & Othman, Mohd. Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures. *Reviews in Chemical Engineering*. 2013. P. 29. DOI:10.1515/revce-2013-0017.
252. Копылов А. Ю., Насретдинов Р. Г., Вильданов А. Ф., Мазгаров А. М. Совместное поглощение сероводорода и двуокиси углерода водно-щелочным раствором. *Химия и химическая технология*. 2010. Т.53. Вып. 8. С. 92-96.
253. Стемпель Р., Цесьляр Р., Томаль С., Зайдель Р. Очистка коксового газа от сероводорода на коксовых заводах Польши аммиачным методом. *Кокс и химия*. 2001. № 7. С. 22-25.
254. Мальований М. С. Хемосорбційне очищення газів від сірковмісних сполук лужними розчинами та утилізація стоків. *Енерготехнології і ресурсосбереженні*. 2001. №3. С. 43-45. DOI:10.1080/10916466.2019.1608239.
255. Li Hui & Li, Lulu & Xu, Jilei & Li Yuntao. Selective absorption of H₂S from CO₂ using sterically hindered amines at high pressure. *Petroleum Science and Technology*. 2019. № 37. P. 1-5. DOI:10.1080/10916466.2019.1608239.
256. Dara Satyadileep & Berrouk, Abdallah. Effect of residence time on selective H₂S absorption on MDEA systems. *International Journal of Process Systems Engineering*. 2014. № 2. P. 260-272.
257. Bolhar-Nordenkamp, Markus & Friedl, Anton & Koss, Ulrich & Tork, Thomas. Modelling Selective H₂S Absorption and Desorption in an Aqueous MDEA-Solution. *Chemical Engineering and Processing*. 2004. №43. P. 701-715.
258. Godini Hamid Reza & Mowla, D. Selectivity study of H₂S and CO₂ absorption from gaseous mixtures by MEA in packed beds. *Chemical Engineering Research and Design*. 2008 №86. P.401-409. DOI:10.1016/j.cherd.2007.11.012.
259. Vilmain J.-B., Courousse V., Biard P.-F., Azizi M., Couvert A. Kinetic study of hydrogen sulfide absorption in aqueous chlorine solution. *Chemical Engineering*

- Research and Design*, 2014. DOI:10.1016/j.cherd.2013.07.015.
260. Luo Y. S., Cao Y.-X., H.-B. Mass transfer and mathematical model of H₂S gas absorption with sodium carbonate solution. *Guocheng Gongcheng Xuebao. The Chinese Journal of Process Engineering*. 2013. 13. P. 931-938.
261. Mohamed Azizi, Pierre-François Biard, Annabelle Couvert & Mohamed Ben Amor. Simulation of hydrogen sulphide absorption in alkaline solution using a packed column. *Environmental technology*. 2014. 35. P. 3105-3115.
262. Yue, Jin-cai & Chu, Cun-lu & Zhang, Wen & Zheng, Shi-qing. Influence of by-product salts and Na₂CO₃ contents on gas liquid mass transfer process in wet desulfurization of water gas. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2018. DOI:10.1007/s10098-018-1541-3.
263. Фаддеенкова Г. А., Кундо Н. Н. Особенности использования сульфонов фталоцианина кобальта (II) в процессах очистки газов от сероводорода. *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 76. № 12. С. 1995-1999.
264. Литвиненко В. И., Волков А. Л., Гонтарь Н. М. Процесс мышьяково-содовой очистки коксового газа от сероводорода. Сообщение II. О температурном режиме абсорбции. *Углекислотный журнал*. 2002. № 3-4. С. 35-37.
265. Pich, Simon & Ribeiro, Nicolas & Baccoui, Abdelaziz & Larachi, Fatal. Assessment of redox alkaline/iron Chelate absorption process for the removal of H₂S in air emission. *Chemical Engineering Science*. 2005. №60. P. 6452-6461.
266. Sadeghzadeh Ahari, J. & Forsat, Khaled & Djenab, Masih & Mohammadbigy, Khashayar & Vahidi, Mehdi & Shafiei, Zahra. Predictive Model of Hydrogen Sulfide Absorption by Chelate Solution in a Venturi Scrubber. *Chemical Engineering & Technology*. 2008. №31. P.1481 - 1486.
267. Иванов Ю. В., П'ятничко О. І., Жук Г. В., Онопа Л. Р., Крушневич С. П., Вербовський О. В. Моделювання процесів вилучення CO₂ та H₂S з біогазу з використанням амінової та водної абсорбції. *Енерготехнології и ресурсосбережение*. 2018. № 4. С. 11-22. DOI:10.33070/etars.4.2018.02.
268. Horikawa M. S., Rossi F., Gimenes M. L., Costa, C. M. M., Silva M. G. C. Chemical absorption of H₂S for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2004. № 21(3). P. 415-422.

269. Похмурський В. І., Хома М. С. Корозійна втома металів та сплавів. Львів : СПОЛОМ. 2008. 300 с.
270. Мельник Б. Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. Графики и номограммы. Москва : Химия, 1975. 544 с.
271. Краткий справочник химика / составитель В. И. Перельман. Издание 7. Москва - Ленинград : Химия, 1964. 624 с.
272. Переработка природного и попутного газа. Информационно – технический справочник по наилучшим доступным технологиям - ИТС50-2017. М : Бюро НДТ, 2017. 222 с.
273. Xia J., Kamps Á. P.-S., Rumpf B., Maurer G. Solubility of Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of the Single Salts Sodium Sulfate, Ammonium Sulfate, Sodium Chloride, and Ammonium Chloride at Temperatures from 313 to 393 K and Total Pressures up to 10 MPa. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2000. №39(4). P. 1064-1073.
274. Zhao Z., Xing X., Tang Z., Zhao Y., Fei W., Liang X., He Z., Zhang S., Guo D. Solubility of CO₂ and H₂S in carbonates solvent: Experiment and quantum chemistry calculation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2017. № 59. P. 123-135.
275. Peng C., Mao S., Hu J., He L. A Helmholtz free energy equation of state for the vapor-liquid equilibrium and PVT_x properties of the H₂S-H₂O mixture and its application to the H₂S-H₂O-NaCl system. *Applied Geochemistry*. 2019. №101. P.19-30.
276. Chapoy A., Mohammadi A. H., Tohidi B., Richon D. Experimental Measurement and Phase Behavior Modeling of Hydrogen Sulfide-Water Binary System. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005. № 44 (19). P. 7567-7574.
277. Li J., Wei L., Li. X. An improved cubic model for the mutual solubilities of CO₂-CH₄-H₂S-brine systems to high temperature, pressure and salinity. *Applied Geochemistry*. 2015. № 54. P. 1-12.
278. Medeiros J. S., Barbosa L. C., Araújo O. Q. F. An Equilibrium Approach for CO₂ and H₂S Absorption with Aqueous Solutions of Alkanolamines: Theory and Parameter Estimation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2013. № 52. P. 9203- 9226.
279. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Том 2. Термодинамика и молекулярная

- физика. Учебное пособие для вузов в 5-ти томах. М.: Наука, 1975. 552 с.
280. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я. А. Дмитраш М.Р. Технологічна схема очищення природного газу від сірководню хінгідронним методом під тиском. *Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 2010, С. 104-107.
281. Рабинович Г. Г., Рябых П. М., Хохряков П. А. и др. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: справочник / под редакцией Е.Н. Судакова. 3-е издание, переработанное и дополненное. М : Химия, 1979. 568 с.
282. Слюзар А. В., Калимон Я. А., Зозуля Г. І., Кочанська Н. М. Очищення піролізного газу виробництва «Поліолефін» від сірководню хінгідронним методом. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. № 536. 2005. С. 186–189.
283. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А. Дослідження впливу інтенсивності диспергування поглинального розчину на хемосорбцію сірководню з некісневмісних газів хінгідронним методом. *Хімічна промисловість України*. 2006. № 6. С. 41–44.
284. Слюзар А. В. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Вплив складу сірководеньвмісного газу на його очищення і регенерацію поглинального розчину. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. 2011. № 700. С. 21–24.
285. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Слюзар А. В., Чайко Н.Й. Очищення некісневмісних газів від сірководню з одержанням сірки і розчину натрію тіосульфату. *Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин* : збірник наукових праць міжнародної науково-практичної конференції, Черкаси, 2004. С. 170-171.
286. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А, Стадницька С.Я. Очищення вентиляційних і технологічних газів від сірководню хінгідронним методом. *Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов* : сборник научных статей XVI международной научно-практической конференции, Харків, 2008. Т.1. С. 433-436.
287. Слюзар А.В. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Стан, перспективи та напрями промислового впровадження. *Нафтогазова галузь*

- України. 2016. № 6. С. 23–25.
288. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А. Вплив компонентів вуглеводневих газів на хемосорбцію сірководню хінгідронним поглинальним розчином. *Сучасний університет: перспективи розвитку* : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, м. Черкаси, 18-21 жовтня 2010 р., Т2. Ч.1. - Хімія. Хімічна технологія. Ресурсо- та енергозбереження. Черкаси, 2010. С. 30-39.
289. Постійний технологічний регламент цеху піролізу, компримування і поділу пірогазу виробництва етилену і поліетилену (Е-139-2015). ТОВ «Карпатнафтохім». м. Калуш, 2015. 464 с.
290. Mokhatab S., Poe W.A. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. 3rd Ed. Gulf Professional Publishing an imprint of Elsevier Inc., 2015. 598 p.
291. Ou H.W., Chou M.S. and Chang H.Y. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas Using a Bubbling Tank Fed with Aerated Wastewater. *Aerosol and Air Quality Research*. 2020. №20. P. 643-653.
292. Slyuzar A., Znak Z., Kalymon Y., Helesh A. Study of oxygen chemisorption during regeneration of quinhydrone absorbing solution in the apparatus with a continuous bubbling layer. *Chemistry and Chemical Technology*. 2020. № 14(2). P. 257–263.
293. Slyuzar A., Znak Z., Kalymon Y., Helesh A. Investigation of oxygen chemisorption during regeneration of a quinhydrone absorbing solution in continuous barbotage layer absorbers. *Chemical technology and engineering : proceedings of the 2nd International scientific conference, Lviv, June 24–28th, 2019*. Lviv, 2019. P. 109–111.
294. Слюзар А. В. Хінгідронний метод очищення газів від гідрогенсульфіду. Регенерація поглинального розчину. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»* 2012. № 726. С. 39–41.
295. Х. Попівчак, Т. Гребень, А. Слюзар, Р. Буклів. SEM аналіз сірки одержаної під час очищення газів від сірководню хінгідронним методом. *Львівські хімічні читання – 2017* : збірник наукових праць XVI наукової конференції, м. Львів, 28-31 травня 2017 р. Львів, 2017. С.Т2.
296. В. Яворський, Я. Калимон, А. Слюзар. Нові перспективи застосування

- хінгідронного методу очищення природних і нафтохімічних газів. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : збірник тез доповідей III науково-технічної конференції, м. Львів, 2004. С. 224-225.
297. Слюзар А.В., Знак З.О., Калимон Я.А., Буклів Р.Л. Термодинамічні дослідження окиснення хемосорбованого сірководню до сірки. *Сучасні технології переробки паливних копалин* : тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 15–16 квітня 2021 р. Харків, 2021. С. 77–80.
298. Мазанко А. Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О. П. Промышленный мембранный электролиз. Москва : Химия, 1989. 236 с.
299. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищих навчальних закладів. Ч. 1. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів. Харків : Прапор, 2002. 254 с.
300. Яворський В. Т., Слюзар А. В., Калимон Я. А., Мерцало І. П., Тригуба О. О. Електроліз відпрацьованого поглинального розчину хінгідронного методу очищення газів від сірководню. *Вопросы химии и химической технологии*. 2006. № 6. С. 99–101.
301. Яворський В. Т., Слюзар А. В., Мерцало І. П., Тригуба О. О., Калимон Я. А. Одержання дрібнодисперсної сірки електрохімічною регенерацією поглинальних розчинів на основі натрію карбонату. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*: 2008. № 609. С. 46–48.
302. Слюзар А. В., Буклів Р. Л., Мельник Ю. Я., Якименко Я. О., Милютин П. В. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Електрохімічна регенерація поглинального розчину. *Сучасні технології переробки паливних копалин* : тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 16–17 квітня 2020 р., Харків, 2020. С. 36–39.
303. Слюзар А.В., Яворський В.Т., Мерцало І.П., Буклів Р.Л., Тригуба О.О. Електрохімічна регенерація відпрацьованого поглинального розчину хінгідронного методу очищення газів від сірководню. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин* : тези доповідей III Української науково-технічної конференції з міжнародною участю, Дніпропетровськ, 2006. С. 37-38.
304. Спосіб очищення безкисневих газів від сірководню: Пат. 50021 Україна /

- В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, А. В. Слюзар, І. П. Мерцало ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В01D53/14. № у 200911081 ; заявл. 02.11.2009 ; опубл. 25.05.2010, Бюл. № 10.
305. Paidar V., Fateev M., Bouzek K. Membrane electrolysis — History, current status and perspective. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 209. P. 737-756.
306. Спосіб очищення паливних та технологічних газів від сірководню : Пат. № 112335 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, А. В. Слюзар, О. М. Возняк, В. О. Нагорний ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В 01D53/14. № у 201606620 ; заявл. 20.07.2016 ; опубл. 12.12.2016, Бюл. № 23.
307. Слюзар А. В., Зозуля Г. І., Буклів Р. Л., Басіста О. М. Дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином з підвищеною концентрацією натрію тіосульфату. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 2006. № 553. С. 37–39.
308. Слюзар А.В., Калимон Я. А., Буклів Р.Л., Зозуля Г.І. Вдосконалення технології очищення кисневмісних газів від сірководню хінгідронним методом. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин* : тези доповідей III Української науково-технічної конференції з міжнародною участю, Дніпропетровськ, 2006. С. 35-36.
309. Спосіб очищення газів від сірководню : патент № 77307 Україна. В 01D53/14 / Яворський В.Т., Калимон Я.А., Слюзар А.В. ; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». № 20041210494; заявлено: 20.12.2004 р.; опубліковано: 15.11.2007. Бюл. № 11.
310. Спосіб очищення газів від сірководню : патент № 80134. Україна. В 01D53/14 / Яворський В.Т., Калимон Я.А., Слюзар А.В. ; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». № 20041210478; заявлено: 20.12.2004 р.; опубліковано: 27.08.2007. Бюл. № 13.
311. Європейський зелений курс - The European Green Deal. URL: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0002.02/DOC_1&format=PDF
312. Кодекс газотранспортної системи. Постанова № 2493 від 30.09.2015р. Національної комісії, що здійснює державне регулювання у сферах енергетики

- та комунальних послуг. URL: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z1378-15/print1477169474158699>.
313. ГОСТ 5542-87 «Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия». URL: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=60805.
314. Слюзар А. В., Знак З. О., Калимон Я. А. Хінгідронний метод очищення паливних газів від сірководню. *Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 18-19 квітня 2019 р. Харків, 2019. С. 47–48.*
315. С. Кушнір, М. Кость, Р. Паньків, О. Сенів, Р. Козак. Геохімічні і гідрогеологічні особливості Локачинського газового родовища (Львівський палеозойський прогин). *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2013. № 3–4 (164–165). С.108-124.
316. Мартинюк Т. А., Чернова О. Т. Проект експлуатації газового родовища з вмістом сірководневих домішок. *Науковий вісник ІФНТУНГ*. 2012. №2(32). URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvif_2012_2_.
317. Г. Кобаль. Що відбувається з видобутком газу на Західній Україні. URL : <https://www.epravda.com.ua/columns/2018/02/19/634158/>.
318. Гудков С. Ф., Бекиров Т. М. Абсорбция углеводородных газов при высоких давлениях: обзорная информация. ВНИИЭгазпром. М : [б. и.], 1973. 43 с.
319. Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода : учебно-методическое пособие. Казань: Казанский университет, 2015. 70 с. URL : https://dspace.kpfu.ru/xmlui/bitstream/handle/net/27449/03-IGNG_001162.pdf?sequence=1.
320. Шестерикова Р. И. Разработка комплекса технологических решений по очистке газов от сероводорода при эксплуатации и освоении скважин (на примере малосернистых углеводородных газов: автореферат диссертации доктора технических наук : 25.00.17. Ставрополь, 2007. 51 с.
321. Соловьянов А. А. Проблемы использования попутного нефтяного газа в России. *НефтеГазоХимия*, 2015. № 1. С. 12-16.
322. Каримова А. Р., Ипатова Е. А., Абдюшев Р. Р., Хамзин Ю.А., Давлетшин

- А. Р., Ширияданов Р. Р. Проблемы и перспективы переработки попутных нефтяных газов. *НефтеГазоХимия*. 2015. №1. С.17-21.
323. Бекиров Т.М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. Москва : Недра, 1980. 293 с.
324. Слюзар А.В., Калимон Я.А. Очищення паливних газів від сірководню хінгідронним методом у дві стадії. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*: збірник матеріалів 6 Міжнародного конгресу, м. Львів, 23-25 вересня 2020 р. Львів, 2020. С.142.
325. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А. Очищення паливних газів від сірководню хінгідронним методом у дві стадії. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження* : збірник матеріалів VII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Дніпропетровськ, 30 вересня - 2 жовтня 2015 р. Дніпропетровськ, 2015. С.138.
326. В. Яворський, А. Слюзар, Я. Калимон. Очищення попутного нафтового газу від сірководню хінгідронним методом. *Поступ в нафтогазопереробній промисловості та нафтохімії* : збірник тез доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 19-24 травня 2014 р. Львів, 2014. - С. 53 (здобувачем проведено дослідження, здійснено розрахунки).
327. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Слюзар А.В. Очищення коксового газу від сірководню хінгідронним методом. *Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастільних матеріалів* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Дніпропетровськ, 2005. С. 194-196.
328. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Буклів Р.Л., Зозуля Г.І. Перспективи розвитку технологій очищення газів від сірководню в Україні. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : тези доповідей IV науково-технічної конференції, Львів, 2007. С.195-196.
329. Віктор Яворський, Андрій Слюзар, Ярослав Калимон. Утилізація сірководню вуглеводневих газів. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : збірник тез доповідей VI науково-технічної конференції, м. Львів, 25-28 квітня 2012р. Львів, 2012. С.146.
330. Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А., Мерцало І.П., Тригуба О.О.

Технологія очищення неокисневмісних газів від сірководню хінгідронним методом з електрохімічною регенерацією поглинального розчину. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : тези доповідей IV науково-технічної конференції, Львів, 2007. С. 197-198.

331. Віктор Яворський, Андрій Слюзар, Ярослав Калимон. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню з хімічною і електрохімічною регенерацією поглинального розчину. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : збірник тез доповідей VIII міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 16-21 травня 2016 р. Львів, 2016. С. 46.
332. Яворський В. Г., Слюзар А. В., Калимон Я. А. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню з одержанням сірки і електрохімічною регенерацією розчину. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування* : збірник матеріалів 4-го Міжнародного конгресу, м. Львів, 21-23 вересня 2016 р. Львів, 2016. С. 156.
333. Товариство з обмеженою відповідальністю «Інститут гірничо-хімічної промисловості» (ТзОВ «Інститут «ГІРХІМПРОМ»). Наші проекти. URL : <http://girhimprom.com/?page=projects> .

АКТ
готовності устаткування для проведення досліджень

м. Львів

« 26 » 06 2015 р.

КОМІСІЯ, створена на ТзОВ «Львівський експериментальний механічний завод» для встановлення безпечності і готовності установки для проведення досліджень хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином під тиском, у складі:

Голова комісії Николайчук Лев Миколайович, генеральний директор

Члени комісії: Качмар Володимир Романович, технічний директор

Лендьєл Дмитро Володимирович, інженер з охорони праці

ВСТАНОВИЛА:

1. Експериментальна установка змонтована у приміщенні адміністративного корпусу ТзОВ «Львівський експериментальний механічний завод» (м. Львів) за допомогою спеціалістів підприємства. Установка складається з вузла одержання сірководню, його зрідження і зберігання у балоні та вузла сорбції сірководню з азото-сірководневої суміші під тиском у абсорбері.

2. Апарат для зберігання сірководню під тиском (балон) і абсорбер сірководню запроектовано (є проектна документація) і виготовлено на ТзОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш Івано-Франківської обл.). Вихідними даними для вибору конструкційного матеріалу для балону зрідженого сірководню були: межі робочих температур $-190 \dots +70$ °С, розрахунковий тиск 16 МПа. Балон - циліндричний вертикальний апарат з приварним півсферичним днищем і плоскою кришкою з двома штуцерами на спеціальну різьбу було виготовлено з сталі 10X17H13M2T. Кріплення кришки до корпусу - фланцеве на 8 шпильок M20×140, притискна поверхня «шип-паз» з паронітовою прокладкою. Основні розміри балону: внутрішній діаметр $D = 0,1020$ м, товщина обичайки і днища $S = S_b = 0,014$ м, плоскої кришки $S_c = 0,032$ м. Об'єм $V = 0,002$ м³.

Вихідними даними для вибору конструкційного матеріалу для абсорбера були: межі робочих температур $+15 \dots +45$ °С, розрахунковий тиск 16 МПа. Абсорбер - циліндричний вертикальний апарат з приварним півсферичним днищем і плоскою кришкою з двома штуцерами на спеціальну різьбу було виготовлено зі сталі Ст20. Кріплення кришки до корпусу - фланцеве на 8 шпильок M27×170, притискна поверхня «шип-паз» з паронітовою прокладкою. Основні розміри абсорбера: внутрішній діаметр $D = 0,105$ м; висота внутрішньої циліндричної частини $H = 0,5$ м, товщина обичайки і днища $S = S_b = 0,014$ м, товщиною плоскої кришки $S_c = 0,034$ м, об'єм апарату $V = 0,0045$ м³.

3. Для одержання азото-сірководневої суміші під тиском і витискання зрідженого

сірководню з балону використовується промисловий азот в балонах 40 дм³ (азот підвищеної чистоти сорт другий згідно ГОСТ 9293-74, 5.8 м³, АТ «Львівський хімічний завод»). Для створення і контролю відповідного тиску в установці використовуються балонні редуктори РС-250-58. Для контролю тиску в балоні з сірководнем використовується манометр моделі 232.30 (WIKI) з шкалою 0...100 bar і класом точності 1.0. Контроль тиску в абсорбері здійснюється манометром типу МО 1226 з шкалою 0...100 кгс/см² і класом точності 0,4.

Сірководень одержують під час взаємодії розчину натрію сульфідру з розчином сульфатної кислоти. Для зрідження сірководню в балоні (шляхом охолодження) використовують азот зріджений (АТ «Львівський хімічний завод»), транспортування і зберігання якого здійснюють у резервуарі Дьюара АСД-16 об'ємом V = 16 дм³.

Для з'єднання апаратів і регулюючої апаратури використовують металеві з'єднувачі з накидними кришками на спеціальну різьбу з ущільненнями (шайби). Установка обладнана 4 вентилями тонкого регулювання (голковими) ОКБА 6034 : для регулювання подачі H₂S в газову суміш з балона; для відбору проб газу на вміст сірководню до і після абсорбера; для виходу газу з установки на санітарне очищення. Для нейтралізації сірководню з газової суміші передбачено санітарну ємність з підкисленим розчином калію перманганату.

Над установкою розміщено витяжний ковпак з вентилятором.

Визначення вмісту сірководню в газовій суміші до і після абсорбера здійснюють хімічним газовим аналізом (йодометрія) з використанням поглинальної системи, що заповнена розчином кадмію ацетату.

4. Комплексне випробування, включаючи необхідні пусконаладжувальні роботи, показало, що вимірювальні і регулювальні прилади відповідають заявленим характеристикам.

5. Випробування на герметичність установки показало, що за 48 год. витримки установки під тиском азоту 14,1 МПа відбулось зменшення значення тиску на 0,83 % для абсорбера і на 0,67% для балона.

ВИРІШИЛА: Установку вважати безпечною і готовою до проведення досліджень.

Голова комісії

Члени комісії:



Николайчук Л.М.

Качмар В.Р.

Лендъел Д.В.

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник проректора
з наукової роботи

Рильніков Б.С.

2003 р.



ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ
(разовий)

для проектування установки знешкодження сульфідів у
відпрацьованих лугах виробництва "Поліолефін" ЗАТ "Лукор"

Робота виконана відповідно до госпдоговору № 6982

Науковий керівник,
завідувач кафедри ХТНР,
д-р техн. наук, проф.

Яворський В.Т.

Керівник теми,
д-р техн. наук, проф.

Яворський В.Т.

Відповідальний виконавець,
канд.техн.наук, доц.

Слюзар А.В.

Львів, 2003

та розроблення основ технологій перероблення сірковмісних відходів та сполук кольорових металів ЗАТ “Лукоор” з одержанням товарних продуктів», за яким на кафедрі ХТНР університету було розроблено «Вихідні дані для проектування установки очищення відпрацьованих лугів виробництва “Поліолефін” ЗАТ “Лукоор”», а також здійснені дослідження для встановлення впливу основних технологічних чинників на процес очищення піролізного газу від кислих газів хінгідронним методом.

2. В основу вказаних “Вихідних даних...” закладена технологія взаємного очищення відходів, за якою знешкодження сульфідно-лужних стоків олефінового виробництва здійснюють розчинами натрію гіпохлориту, які утворюються в результаті санітарного очищення газів виробництва хлору і каустичної соди. Сульфідно-лужні стоки олефінового виробництва утворюються в результаті очищення піролізного газу від «кислих» газів (H_2S і CO_2) за допомогою розчину каустичної соди. Відпрацьовані луги виробництва “Поліолефін” ЗАТ “Лукоор” за даними 2003 р. мали такий склад, г/дм³: концентрація солей (у перерах. на Na_2O) – 55...90; концентрація сульфідів (у перерах. на Na_2O) – 14...55, концентрація лугу (у перерах. на Na_2O) – 14...55, концентрація нафтопродуктів – 0,00016...0,020. Кількість відпрацьованих лугів – 15 м³/добу. Концентрація натрію гіпохлориту у гіпохлоритних розчинах становила 0,35...124 г/дм³, рН = 11,3...12,8. Кількість стоків – 133 м³/добу.

3. Проблема реалізації або утилізації сульфідно-лужних стоків все ще потребує вирішення. Уведення в експлуатацію в 2005...06 рр. виробництва хлору і каустику мембранним методом, замість діафрагмового, значно знизило кількість гіпохлоритних стоків. Інші запропоновані технології очищення стоків не знайшли свого застосування через різні причини.

4. За діючою технологічною схемою на підприємстві на лужне промивання піролізний газ поступає після 4 ступені турбокомпресора з тиском 1450-1740 кПа і температурою 306-313К. За даними 2002 р. піролізний газ містив, в основному, водень, метан, етилен, інші насичені, ненасичені і ароматичні вуглеводні, низьку концентрацію карбону оксидів і до 0,25 % сірководню. Зниження частки дизельного палива в сировині на установки

піролізу до 30-33% зменшило концентрацію сірководню у піролізному газі до 0,12%об.

5. Враховуючи, що сульфідно-лужні стоки є продуктом лужного промивання газу, а реалізація або їхня утилізація є проблематичною, то пропонується замінити технологію очищення піролізного газу і перейти від технології лужного промивання до хінгідронної.

6. За хінгідронним методом процес реалізують у три стадії: хемосорбція H_2S із піролізного газу поглинальним розчином складу, г/дм³: натрію карбонат 10-20; натрію тіосульфат 200-350, хінгідронний каталізатор 5-10 у тарільчатому абсорбері, окиснення сірководню до сірки і регенерацію хінгідронного каталізатора киснем повітря у горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами (розробка кафедри ХТНР); відділення сірки від розчину у відстійнику і вакуум-фільтрі, корегування складу поглинального розчину і повернення його на стадію хемосорбції. Продуктом хінгідронної технології очищення піролізного газу є цінна дрібнодисперсна сірка, яка знаходить застосування в будівельній, шинній галузях промисловості, сільському господарстві тощо.

7. За період, що пройшов від закінчення договору, на кафедрі здійснено комплекс досліджень з вдосконалення хінгідронного методу і адаптації його до очищення від сірководню різних технологічних газів (напр., природного, нафтового, коксового) за різних початкових умов.

Технічна рада вирішила:

1. Схвалити доповідь доцента кафедри ХТНР НУ«Львівська політехніка» А.В.Слюзара на тему «Технологія очищення піролізного газу олефінового виробництва ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» від сірководню хінгідронним методом».

2. Відзначити високу ефективність запропонованої технології очищення піролізного газу від сірководню хінгідронним методом, простоту технологічної схеми і обладнання, можливість використання в схемі діючої абсорбційної апаратури технології лужного промивання піролізного газу від

«кислих» газів.

3. Рекомендувати до впровадження технологію очищення піролізного газу від сірководню хінгідронним методом. Заміна існуючої технології лужного промивання піролізного газу на хінгідронну дозволить не тільки ефективно очищати газ від сірководню, але і позбавитись необхідності утилізації сульфідно-лужних стоків.

Голова Технічної ради,

перший заступник генерального директора

головний інженер

ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»

Секретар Технічної ради



М. Підсадюк

Ю.А. Курташ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший заступник Голови Правління,

Головний інженер

ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ»

Дутчак В.М.

«20» квітня 2017р.

**АКТ****використання результатів НДР**

Підстави для розгляду: позитивні результати, одержані на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка» під час розроблення процесів очищення газів від сірководню хінгідронним методом; договір про партнерство і співпрацю між НУ «Львівська політехніка і ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ».

Технічна рада ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ» розглянула результати НДР (у формі інформаційного звіту), одержані на дослідній установці очищення паливного газу факельного господарства від сірководню хінгідронним методом і рекомендації щодо застосування на підприємстві цієї технології.

У технологічних процесах перероблення нафти на ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ» одержуються і використовуються такі сірководеньвмісні гази: паливний газ коксової установки з вмістом H_2S 0,31 %об. та паливний газ факельного господарства з вмістом H_2S 0,1 %об.

З метою можливої співпраці, адаптації хінгідронного методу до очищення промислових паливних газів і його застосування на підприємстві було запропоновано випробувати технологію на дослідній установці. Випробування здійснювали в липні 2010р. на території факельного господарства підприємства. Робота здійснювалась в рамках наукової тематики кафедри ХТНР та теми дисертаційної роботи доцента кафедри Слюзара А.В. (науковий консультант дисертаційної роботи, завідувач кафедри проф. Яворський В.Т).

Очищення сірководеньвмісного паливного газу факельного господарства здійснювали у модельному абсорбері ГАКД. Внутрішній діаметр апарата становив 500 мм, довжина 700 мм, абсорбційний об'єм - 0,13 м³. Апарат був виготовлений із сталі 12Х18Н10Т, споряджений штуцерами для введення і виведення газових

(з обох боків) та рідинних потоків (внизу апарату), оглядовими вікнами, патрубками для встановлення термометрів (внизу) та відбору проб газу на аналіз. У нижній частині абсорбера розміщено вал з трьома ковшоподібними диспергаторами. Зовнішній діаметр ковшів—200 мм, ширина ковша—15, ширина прорізів—2 мм. Обертання диспергаторів рідини здійснювалось за допомогою ремінної передачі на шків валу від електродвигуна.

Технологічні режими роботи установки були такі: витрата паливного газу— 50...60·нм³/год; концентрація H₂S на вході – 0,09...0,11%; витрата поглинального розчину – 0,02...0,03 м³/год; час перебування газу в абсорбері – 8...10 с; лінійна швидкість кінців диспергатора – 10...12 м/с; температура в абсорбері 25...30°C, тиск в абсорбері 0,12 МПа, температура регенерації 40...45°C, витрата повітря на регенерацію 150 м³/год. Хінгідронний поглинальний розчин містив, г/дм³: Na₂CO₃ 20, NaHCO₃ 10, хінгідронного каталізатора 5, Na₂S₂O₃ 350. Такий склад поглинального розчину з підвищеним вмістом натрію тіосульфату було запропоновано з метою подальшого використання відпрацьованого тіосульфатного розчину для одержання полімерної сірки.

На установці досягнуто такі результати: ступінь очищення газу від сірководню 90...92%, ступінь конверсії сірководню в сірку – 85...91%.

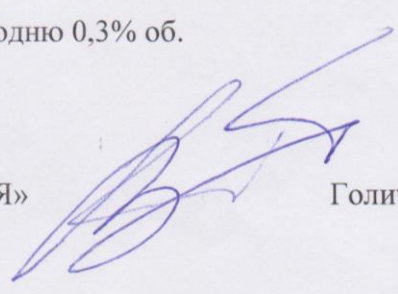
Висновок: хінгідронний процес очищення паливного газу факельного господарства від сірководню є високоефективним і простим в технологічному плані, забезпечує одержання дрібнодисперсної сірки і може бути рекомендований до використання в промислових умовах.

Вирішили:

1. Затвердити результати НДР, як позитивні.
2. Звернутись у ТзОВ «ГРХІМПРОМ», м. Львів для попередньої оцінки вартості проектних і будівельно-монтажних робіт з будівництва на підприємстві установки очищення паливного газу від сірководню хінгідронним методом продуктивністю 2000 м³/год і вмістом сірководню 0,3% об.

Головний технолог

ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ»



Голич В.Ю.

ЗАТВЕРДЖУЮ:



Генеральний директор
ТЗОВ "Інститут "ГІРХІМПРОМ"

Бодак П.М.

червня 2017 р.

АКТ

про провадження/використання результатів НДР

доцента кафедри хімії і технології неорганічних речовин

Національного університету "Львівська політехніка"

Слюзара Андрія Володимировича

**на тему "Технології очищення безкисневих газів від сірководню
хінгідронним методом"**

Науково-технічна рада ТЗОВ "Інститут "ГІРХІМПРОМ" у складі:

Голова ради – Бодак П.М. – генеральний директор, к.т.н.

Члени ради:

Зозуля І.І. – технічний директор, к.т.н., академік АГНУ

Ковалишин В.В. – головний інженер

Штангрет М.М. – заступник генерального директора

Пелех В.М. – заступник генерального директора

Гелетій Г.М. – перший заступник генерального директора

Гура І.А. – начальник гірничо-геологічного відділу

Підстава:

1. Звернення від ПАТ "НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ", м.Надвірна, Івано-Франківської області про попередню оцінку вартості інвестицій у будівництво вузла очищення вуглеводневого газу установки сповільненого коксування від сірководню хінгідронним методом.
2. Договору про партнерство і співробітництво №68-102-72 від 08.06.2016р. між НУ "Львівська політехніка" та ТЗОВ "Інститут "ГІРХІМПРОМ".

Науково-технічна рада розглянула і обговорила основні результати науково-дослідної роботи на тему "Технології очищення безкисневих газів від сірководню хінгідронним методом" (на прикладі технології очищення вуглеводневого газу установки сповільненого коксування на ПАТ "НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ"), представлені у формі "Рекомендацій для проектування вузла очищення вуглеводневого газу установки сповільненого коксування від сірководню хінгідронним методом продуктивністю 2000нм³/год", які виконані у рамках кафедральної тематики і дисертаційної роботи доцента кафедри ХТНР Національного університету "Львівська політехніка" Слюзара Андрія Володимировича.

Даним актом засвідчуємо, що результати науково-дослідної роботи на тему "Технології очищення безкисневих газів від сірководню хінгідронним методом" (на прикладі технології очищення вуглеводневого газу установки сповільненого коксування на ПАТ "НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ"), які виконані доцентом кафедри ХТНР Слюзаром А.В. у рамках кафедральної тематики і дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, використані співробітниками ТзОВ "Інститут "ГІРХІМПРОМ" для підготовки ТЕО інвестицій "Попередня оцінка вартості будівництва вузла очищення вуглеводневого газу установки сповільненого коксування від сірководню хінгідронним методом продуктивністю 2000нм³/год", які підготовлені за замовленням ПАТ "НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ".

Дане ТЕО виконано по аналогу з очисткою повітря від сірководню хінгідронним методом на скрубєрних камерах при виробництві сірки.

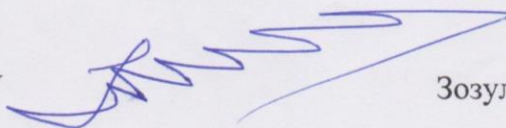
Прогнозні загальні капвкладення для створення даного об'єкта складають 17,8 млн. грн.

Голова
науково-технічної ради,
Генеральний директор, к.т.н.



Бодак П.М.

Член ради,
Технічний директор,
к.т.н., академік АГНУ



Зозуля І.І.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з науково-педагогічної роботи
 Національного університету
 Львівська політехніка

_____ д.т.н., проф. Жежнич П.І.

_____ " _____ 2020 р.

АКТ

про використання/впровадження результатів наукових досліджень
 у навчальному процесі

Комісія у складі: голови науково-методичної ради (НМР) Інституту хімії та хімічних технологій (ІХХТ) д.т.н., проф. Атаманюк В.М., секретаря НМР ІХХТ к.т.н., доц. Ларук М.М. та к.т.н, доцента кафедри хімії і технології неорганічних речовин (ХТНР) Зозулі Г.І., д.т.н., професора кафедри ХТНР Калимона Я.А. та д.т.н., професора кафедри ХТНР Кунтого О.І.

склала акт у тому, що результати наукових досліджень дисертаційної роботи доцента кафедри ХТНР, к.т.н. Слюзара Андрія Володимировича на тему «Теоретичні основи і технології очищення безкисневих газів від сірководню», а саме:

- процеси хемосорбції сірководню і кисню водними розчинами хінгідрону у абсорберах з суцільним барботажем шаром і ГАКД;
- теоретичні і технологічні основи очищення газів від сірководню під тиском;
- теоретичні і технологічні основи електрохімічного окиснення відновної форми хінгідронного каталізатора
- застосування методу циклічної вольтамперометрії для досліджень окисно-відновних властивостей розчинів хінгідронного каталізатора

впроваджені і використовуються у навчальному процесі кафедри ХТНР на теоретичних і лабораторних заняттях для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» з таких дисциплін:

1. «Технологія неорганічних речовин. Ч.1» для студентів магістерського рівня вищої освіти (доц. Зозуля Г.І., лекційний курс).
2. «Теоретичні основи електрохімії» для студентів бакалаврського рівня вищої освіти спеціальності (проф. Кунтий О.І., доц. Слюзар А.В., лекційний курс, лабораторні заняття).
3. «Теоретичні основи технології неорганічних речовин» для студентів бакалаврського рівня вищої освіти (проф. Калимон Я.А., лекційний курс).

Голова НМР ІХХТ, проф.

Секретар НМР ІХХТ, доц.

Доцент кафедри ХТНР, доц.

Професор кафедри ХТНР, проф.

Професор кафедри ХТНР, проф.

Атаманюк В.М.

Ларук М.М.

Зозуля Г.І.

Калимон Я.А.

Кунтий О.І.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Slyuzar A.**, Kalymon Ya., Znak Z., Helesh A. Investigating equilibrium in the system of a hydrogen sulfide-quinhydrone absorbing solution. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 5, № 6 (107). P. 76–82. (**Scopus**) (здобувачем здійснено критичний аналіз даних джерел інформації, розроблена установка для досліджень, проведено дослідження рівноваги у системі).
2. **Slyuzar A.**, Znak Z., Kalymon Y., Helesh A. Study of oxygen chemisorption during regeneration of quinhydrone absorbing solution in the apparatus with a continuous bubbling layer. *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. Vol. 14, № 2. P. 257–263. (**Scopus, Web of Science**) (здобувачем розроблена установка для досліджень, проведено дослідження хемосорбції, здійснено розрахунки).
3. **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А. Вплив компонентів на окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину. *Питання хімії та хімічної технології*. 2020. № 5 (132). С. 88–97. (**Scopus**) (здобувачем розроблено методiku досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).
4. Yavorskiy V., **Slyuzar A.**, Kalymon J. Sulfur gas production in Ukraine (review). *Chemistry & Chemical Technology*. 2016. Vol. 10, № 4(s). С. 613–619. (**Scopus, Web of Science**) (здобувачем здійснено критичний аналіз даних джерел інформації і обробку статистичних даних).
5. **Слюзар А. В.**, Знак З. О., Калимон Я. А., Буклів Р. Л. Методи очищення і перероблення сірководеньвмісних газів (огляд). *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. № 3 (124). С. 83–97. (**Scopus**) (здобувачем здійснено аналіз джерел інформації).
6. **Slyuzar A. V.**, Khomyak S. V., Kalymon Y. A. The influence of exposure time on changing of the properties of the soda solution of quinhydrone during the quinhydrone catalyst preparation. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2019. Vol. 2, № 2. P. 68–72. (**Index Copernicus International**) (здобувачем розроблено методiku досліджень та проведено дослідження).

7. **Slyuzar A.**, Kalymon Y., Bukliv R. Classification of methods of gases purification from hydrogen sulfide. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2018. Vol. 1, № 2. P. 27–31. (*Index Copernicus International*) (здобувачем здійснено аналіз джерел інформації, розроблено класифікацію).

8. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Дослідження впливу інтенсивності диспергування поглинального розчину на хемосорбцію сірководню з неокисневмісних газів хінгидронним методом. *Хімічна промисловість України*. 2006. № 6. С. 41–44. (здобувачем проведено дослідження, здійснено розрахунки).

9. Яворський В. Т., **Слюзар А. В.**, Мерцало І. П., Тригуба О. О., Калимон Я. А. Одержання дрібнодисперсної сірки електрохімічною регенерацією поглинальних розчинів на основі натрію карбонату. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*: 2008. № 609 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 46–48. (здобувачем розроблено установку для досліджень, проаналізовано дані, здійснено розрахунки).

10. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Очищення газів від сірководню. Вплив концентрації реагентів на поглинальні властивості хінгидронного розчину. *Хімічна промисловість України*. 2011. № 1(102). С. 26–30. (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

11. Яворський В. Т., **Слюзар А. В.**, Мерцало І. П., Калимон Я. А. Вплив методики приготування хінгидронного розчину очищення газів від сірководню на його фізико-хімічні і окисно-відновні властивості. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 4(2). С. 301–304. (здобувачем розроблено методику досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

12. Яворський В. Т., **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А., Мерцало І. П., Тригуба О. О. Електроліз відпрацьованого поглинального розчину хінгидронного методу очищення газів від сірководню. *Вопросы химии и химической технологии*. 2006. № 6. С. 99–101. (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

13. **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А., Зозуля Г. І., Кочанська Н. М. Очищення піролізного газу виробництва «Поліолефін» від сірководню хінгідронним методом. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. № 536 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2005. С. 186–189. (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

14. Яворський В. Т., **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А., Мерцало І. П. Електрохімічні властивості хінгідрону в лужному розчині. *Вісник НТУ «Харківський політехнічний інститут»*. 2005. № 16. С. 166–169. (здобувачем розроблено методику досліджень, проведено дослідження).

15. **Слюзар А. В.**, Зозуля Г. І., Буклів Р. Л., Басіста О. М. Дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином з підвищеною концентрацією натрію тіосульфату. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. 2006. № 553 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 37–39. (здобувачем розроблено установку і проведено дослідження).

16. **Слюзар А. В.** Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Вплив складу сірководеньвмісного газу на його очищення і регенерацію поглинального розчину. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 2011. № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 21–24.

17. **Слюзар А. В.** Хінгідронний метод очищення газів від гідрогенсульфіду. Регенерація поглинального розчину. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»* 2012. № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 39–41.

18. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.** Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Властивості поглинальних розчинів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 2013. № 761 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 53–57. (здобувачем розроблено методику досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

19. **Слюзар А.В.** Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Стан, перспективи та напрями промислового впровадження. *Нафтогазова галузь України*. 2016. № 6. С. 23–25.

20. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Очищення технологічних безкисеньвмісних газів від сірководню хінгідронним методом. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2009. Вип. 2(10): Сучасні проблеми технології неорганічних речовин. С. 22–25. (здобувачем здійснено аналіз джерел літератури).

21. **Slyuzar A. V.**, Mertsalo I. P., Kozub M. I., Myliutyna P. V., Yakymenko Ya. O. Influence of electrode material on the electrochemical behavior of the absorbing solution of the quinhydrone method of gases purification from hydrogen sulfide. *Chemistry, technology and application of substances*. 2021. Vol. 4, № 1. P. 53–59. (здобувачем розроблено методику досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

22. **Слюзар А. В.**, Яворський В. Т., Калимон Я. А., Чайко Н. Й. Адсорбція хінгідрону із поглинального розчину активованим вугіллям. *Хімічна промисловість України*. 2003. № 6. С. 28–32. (здобувачем здійснено розрахунки процесів адсорбції хінгідрону активованим вугіллям).

23. **Слюзар А.В.**, Зозуля Г.І. Утилізація сульфідно-лужних стоків на ЗАТ «Лукор» шляхом взаємного знешкодження відходів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 2005. № 529 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 3–5. (здобувачем розроблено методику досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

24. Спосіб очищення газів від сірководню: Пат. 77307 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, **А. В. Слюзар** ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В01D53/14. №20041410494 ; заявл. 20.12.2004 ; опубл.15.11.2006, Бюл. №11. (здобувачем здійснено патентний пошук, розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки, прийнято участь у розробленні формули винаходу).

25. Спосіб очищення газів від сірководню: Пат. 80134 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, **А. В. Слюзар** ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В01D53/14. №20041210478 ; заявл. 20.12.2004 ; опубл. 27.08.2007, Бюл. №13. (здобувачем здійснено патентний пошук, розроблено

установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки, прийнято участь у розробленні формули винаходу).

26. Спосіб очищення паливних газів від сірководню з одержанням дрібнодисперсної сірки: Пат. 110387 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, **А. В. Слюзар** ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В01D53/14. № а 201400031; заявл. 08.01.2014 ; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24. *(здобувачем здійснено патентний пошук, запропоновано технологічну схему, прийнято участь у розробленні формули винаходу).*

27. Спосіб очищення безкисневих газів від сірководню: Пат. 50021 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, **А. В. Слюзар**, І. П. Мерцало ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В01D53/14. № и 200911081 ; заявл. 02.11.2009 ; опубл. 25.05.2010, Бюл. № 10. *(здобувачем здійснено патентний пошук, поставлення мети, інтерпретацію даних, прийнято участь у розробленні формули винаходу).*

28. Спосіб очищення паливних та технологічних газів від сірководню : Пат. № 112335 Україна / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, **А. В. Слюзар**, О. М. Возняк, В. О. Нагорний ; Національний університет «Львівська політехніка». МПК В 01D53/14. № и 201606620 ; заявл. 20.07.2016 ; опубл.12.12.2016, Бюл. № 23. *(здобувачем здійснено патентний пошук, поставлення мети, інтерпретацію даних, прийнято участь у розробленні формули винаходу).*

29. Яворський В.Т., Калимон Я.А., **Слюзар А. В.**, Чайко Н.Й. Очищення неокисневмісних газів від сірководню з одержанням сірки і розчину натрію тіосульфату. *Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин* : збірник наукових праць міжнародної науково-практичної конференції, Черкаси, 2004. С.170-171. *(здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).*

30. В. Яворський, Я. Калимон, **А. Слюзар**. Нові перспективи застосування хінгидронного методу очищення природних і нафтохімічних газів. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : збірник тез доповідей

III науково-технічної конференції, м. Львів, 2004. С. 224-225. *(здобувачем здійснено критичний аналіз даних джерел інформації і статистичних даних).*

31. Яворський В.Т., Калимон Я.А., **Слюзар А.В.**, Зозуля Г.І. До питання очищення природних газів від сірководню під тиском. *Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Дніпропетровськ, 2005. С. 196-198. *(здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).*

32. Яворський В.Т., Калимон Я.А., **Слюзар А.В.** Очищення коксового газу від сірководню хінгідронним методом. *Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Дніпропетровськ, 2005. С. 194-196. *(здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).*

33. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Стан, основні проблеми та перспективи розвитку технологій газової сірки в Україні. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин* : тези доповідей III Української науково-технічної конференції з міжнародною участю, Дніпропетровськ, 2006. С. 31-32. *(здобувачем здійснено критичний аналіз даних джерел інформації і статистичних даних).*

34. **Слюзар А.В.**, Калимон Я. А., Буклів Р.Л., Зозуля Г.І. Вдосконалення технології очищення кисневмісних газів від сірководню хінгідронним методом. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин* : тези доповідей III Української науково-технічної конференції з міжнародною участю, Дніпропетровськ, 2006. С. 35-36. *(здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).*

35. **Слюзар А.В.**, Яворський В.Т., Мерцало І.П., Буклів Р.Л., Тригуба О.О. Електрохімічна регенерація відпрацьованого поглинального розчину хінгідронного методу очищення газів від сірководню. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин* : тези доповідей III Української науково-технічної конференції з міжнародною участю, Дніпропетровськ, 2006. С. 37-38.

(здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

36. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Буклів Р.Л., Зозуля Г.І. Перспективи розвитку технологій очищення газів від сірководню в Україні. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : тези доповідей IV науково-технічної конференції, Львів, 2007. С.195-196. (здобувачем здійснено критичний аналіз даних джерел інформації і статистичних даних).

37. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А., Мерцало І.П., Тригуба О.О. Технологія очищення некисневмісних газів від сірководню хінгідронним методом з електрохімічною регенерацією поглинального розчину. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : тези доповідей IV науково-технічної конференції, Львів, 2007. С. 197-198 (здобувачем здійснено розрахунки процесу, запропоновано технологічну схему).

38. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А., Зозуля Г.І. До питання перероблення сірководню Чорного моря. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин* : збірник тез доповідей IV української науково-технічної конференції, Дніпродзержинськ, 2008. С. 346-347. (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

39. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А., Стадницька С.Я. Очищення вентиляційних і технологічних газів від сірководню хінгідронним методом . *Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов* : сборник научных статей XVI международной научно-практической конференции, Харків, 2008. Т.1. С. 433-436. (здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

40. Панчишин А., Калимон Я., **Слюзар А.** Оцінка розчинності компонентів хінгідронного поглинального розчину. *Львівські хімічні читання-2009* : збірник наукових праць XII наукової конференції, м. Львів, 1-4 червня 2009 р. Львів, 2009. С. Т.17 (здобувачем розроблено методику і проведено дослідження).

41. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я. А. Борейко М.В. Регенерація хінгідронного поглинального розчину повітрям за високих концентрацій

компонентів. *Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 2010, С. 103-104. (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

42. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я. А. Дмитраш М.Р. Технологічна схема очищення природного газу від сірководню хінгідронним методом під тиском. *Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 2010, С. 104-107. (здобувачем розроблено установку для досліджень, здійснено розрахунки процесу, запропоновано технологічну схему).

43. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я. А. Срібний В.М. Фізико-хімічні властивості хінгідронних поглинальних розчинів для очищення безкисневих газів від сірководню. *Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 2010, С. 107-109. (здобувачем розроблено методика досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

44. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Вплив компонентів вуглеводневих газів на хемосорбцію сірководню хінгідронним поглинальним розчином. *Сучасний університет: перспективи розвитку* : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, м. Черкаси, 18-21 жовтня 2010 р., Т2. Ч.1. - Хімія. Хімічна технологія. Ресурсо- та енергозбереження. Черкаси, 2010. С. 30-39. (здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

45. О. Яворський, **А. Слюзар**, І. Мерцало. Електрохімічні дослідження розчинів хінгідрону. *Львівські хімічні читання - 2011* : тези доповідей XIII наукової конференції. Львів, 2011. С. Т42. (здобувачем розроблено методика досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

46. Віктор Яворський, **Андрій Слюзар**, Ярослав Калимон. Утилізація сірководню вуглеводневих газів. *Поступ в нафтогазопереробній та*

нафтохімічній промисловості : збірник тез доповідей VI науково-технічної конференції, м. Львів, 25-28 квітня 2012р. Львів, 2012. С.146. (здобувачем запропоновано технологічні схеми, здійснено розрахунки).

47. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Мерцало І.П., Калимон Я.А. Зміна окисно-відновних властивостей хінгідронного каталізатора в процесі приготування і експлуатації хінгідронного поглинального розчину. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем* : збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції, м. Одеса, 9-13 вересня 2013 р. Одеса, 2013. Т.2. С. 260-262. (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

48. Л. Черевач, **А. Слюзар**, І. Мерцало. Вплив циклів абсорбція – регенерація на окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину // *Львівські хімічні читання – 2013* : збірник наукових праць XIV наукової конференції, м. Львів, 26-29 травня 2013 р. Львів, 2013. С. Т35. (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження).

49. В. Яворський, **А. Слюзар**, Я. Калимон. Очищення попутного нафтового газу від сірководню хінгідронним методом. *Поступ в нафтогазопереробній промисловості та нафтохімії* : збірник тез доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 19-24 травня 2014 р. Львів, 2014. - С. 53 (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки, запропоновано технологічну схему).

50. Л. Черевач, **А. Слюзар**, І. Мерцало, М. Крецул. Вплив концентрації натрію тіосульфату на окисно-відновні властивості хінгідронного каталізатора. *Поступ в нафтогазопереробній промисловості та нафтохімії* : збірник тез доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 19-24 травня 2014 р. Львів, 2014. С. 54. (здобувачем розроблено методику досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

51. **А. Слюзар**, Н. Салятицька, М. Крецул. Хінгідронний метод очищення паливних газів від сірководню з електрохімічною регенерацією хінгідронного каталізатора. *Львівські хімічні читання – 2015* : збірник наукових праць XV

наукової конференції, Львів, 24-27 травня 2015 р. Львів, 2015. С. У70. *(здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки, запропоновано технологічну схему).*

52. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Дослідження електрохімічної поведінки лужних розчинів хінгідрону методом циклічної вольтамперії. *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво* : збірник наукових праць. Харків, 2015. С.157. *(здобувачем розроблено методу досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).*

53. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Очищення паливних газів від сірководню хінгідронним методом у дві стадії. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження* : збірник матеріалів VII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Дніпропетровськ, 30 вересня - 2 жовтня 2015р. Дніпропетровськ, 2015. С.138. *(здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).*

54. Віктор Яворський, **Андрій Слюзар**, Ярослав Калимон. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню з хімічною і електрохімічною регенерацією поглинального розчину. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : збірник тез доповідей VIII міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 16-21 травня 2016 р. Львів, 2016. С. 46. *(здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження).*

55. Яворський В. Т., **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню з одержанням сірки і електрохімічною регенерацією розчину. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування* : збірник матеріалів 4-го Міжнародного конгресу, м. Львів, 21-23 вересня 2016 р. Львів, 2016. С. 156. *(здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).*

56. Х. Попівчак, Т. Гребень, **А. Слюзар**, Р. Буклів. SEM аналіз сірки одержаної під час очищення газів від сірководню хінгідронним методом. *Львівські хімічні читання – 2017* : збірник наукових праць XVI наукової конференції, м. Львів, 28-31 травня 2017 р. Львів, 2017. С.Т2. *(здобувачем*

розроблено методику досліджень, проведено дослідження).

57. **Андрій Слюзар**, Іванна Мерцало, Роксоляна Буклів, Семен Хом'як. Окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину в процесах його приготування та експлуатації. *Хімічна технологія та інженерія* : тези доповідей міжнародної наукової конференції, м. Львів, 26-30 червня 2017 р. Львів, 2017. С.Т2. *(здобувачем розроблено методику і проведено дослідження, здійснено розрахунки).*

58. **А. Слюзар**, Я. Калимон, І. Мерцало, Р. Буклів. Циклічна вольтамперометрія хінгідронного окисника-катализатора на різних електродних матеріалах. *Прикладні аспекти електрохімічного аналізу* : збірник наукових праць VIII Українського з'їзду з електрохімії та VI науково-практичного семінару студентів, аспірантів і молодих учених, м. Львів, 4-7 червня 2018р. Львів, 2018. Ч.2. С. 246-248. *(здобувачем розроблено методику досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).*

59. **А. Слюзар**, Я. Калимон, З. Знак, Р. Буклів, М. Бортник. Хінгідронний метод очищення природних і технологічних газів від сірководню. Вибір масообмінного обладнання. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : тези доповідей IX міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів 14-18 травня 2018р. Львів, 2018. С. 122-125. *(здобувачем запропоновано технологічні схеми процесів, здійснено розрахунок масообмінного обладнання).*

60. **Andriy Slyuzar**, Semen Khomyak. Instrumental investigations of the solution of the quinhydrone catalyst - oxidizer of chemisorbed hydrogen sulfide. // EastWest Chemistry conference: abstract book, Lviv, Ukraine, October 10–12, 2018. Lviv, 2018. P. 175 *(здобувачем розроблено методику і проведено дослідження, здійснено розрахунки).*

61. **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А., Буклів Р. Л., Гребень Т. В. Очищення біогазу від сірководню хінгідронним методом. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування* : збірник матеріалів 5-го Міжнародного конгресу, м. Львів, 26-29 вересня 2018 р. Львів, 2018. С. 131. *(здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено*

дослідження, здійснено розрахунки, запропоновано технологічну схему).

62. **Slyuzar A.**, Znak Z., Kalymon Y., Helesh A. Investigation of oxygen chemisorption during regeneration of a quinhydrone absorbing solution in continuous barbotage layer absorbers. *Chemical technology and engineering : proceedings of the 2nd International scientific conference, Lviv, June 24–28th, 2019. Lviv, 2019. P. 109–111.* (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

63. **Слюзар А. В.**, Знак З. О., Калимон Я. А. Хінгидронний метод очищення паливних газів від сірководню. *Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 18-19 квітня 2019 р. Харків, 2019. С. 47–48.* (здобувачем здійснено пошук та аналіз джерел інформації, розроблено технологічні схеми).

64. **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А. Дослідження хемосорбції сірководню з газів хінгидронним поглинальним розчином під тиском. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, м. Львів, 18–23 травня 2020 р. Львів, 2020. С. 231–233.* (здобувачем розроблено установку і проведено дослідження, здійснено розрахунки).

65. **Слюзар А. В.**, Буклів Р. Л., Мельник Ю. Я., Якименко Я. О., Милютин П. В. Хінгидронний метод очищення газів від сірководню. Електрохімічна регенерація поглинального розчину. *Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, присвяченої 135-річчю заснування кафедри "Технології переробки нафти, газу та твердого палива", м. Харків, 16–17 квітня 2020 р., Харків, 2020. С. 36–39.* (здобувачем розроблено установку для досліджень, проведено дослідження, здійснено розрахунки).

66. **Слюзар А. В.**, Калимон Я. А. Очищення паливних газів від сірководню хінгидронним методом у дві стадії. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів 6-го Міжнародного конгресу, м. Львів, 23-25 вересня 2020 р. Львів, 2020. С.142.*

(здобувачем запропоновано технологічну схему, здійснено розрахунки процесу).

67. **Слюзар А.В.**, Знак З.О., Калимон Я.А., Буклів Р.Л. Термодинамічні дослідження окиснення хемосорбованого сірководню до сірки. *Сучасні технології переробки паливних копалин* : тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 15–16 квітня 2021 р. Харків, 2021. С.77–80. *(здобувачем проведено термодинамічні дослідження, здійснено розрахунки).*

68. **Слюзар А.В.** Очищення біогазу від сірководню хінгідронним методом // *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті* : матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Київ, 20–21 травня 2021 р. Київ, 2021. С. 924–927.

69. **Andriy Slyuzar**, Zenoviy Znak, Yaroslav Kalymon. Installation for research of hydrogen sulfide chemisorption from gases by a quinhydrone absorbing solution under pressure. *Chemical technology and engineering* : proceedings of the 3rd International scientific conference, Lviv, June 21–24th, 2021. Lviv, 2021. P. 62–66. *(здобувачем розроблено установку для досліджень, здійснено розрахунки).*