

А.В. Слюзар, Я.А. Калимон, Г.І. Зозуля, Н.М. Кочанська  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ОЧИЩЕННЯ ПІРОЛІЗНОГО ГАЗУ ВИРОБНИЦТВА “ПОЛІОЛЕФІН” ВІД СІРКОВОДНЮ ХІНГІДРОННИМ МЕТОДОМ

© Слюзар А.В., Калимон Я.В., Зозуля Г.І., Кочанська Н.М., 2005

**На лабораторній установці укрупненого типу досліджено хемосорбцію сірководню з піролізного газу хінгидронним поглинальним розчином. Показано, що процес хемосорбції сірководню в тарілковому абсорбері відбувається з високою ефективністю і швидкістю.**

**On the laboratory installation of the large-size type the hydrogen sulphide chemisorptions from gas of pyrolysis by quinhydrone absorption solution is investigated. It is rotined, that the process of chemisorption of hydrogen sulphide in plate absorber passes with high performance and speed.**

**Постановка проблеми.** У результаті термічного розкладу вуглеводневої сировини відбуваються процеси, які можна поділити на дві групи. Перша – первинні реакції крекінгу молекул парафінових і нафтових вуглеводнів з одержанням метану, етилену, етану, пропілену, пропану, водню та ін. Друга – вторинні реакції розкладу, гідрування, дегідрування олефінів і конденсації з одержанням (крім вище перелічених) ацетиленових і ароматичних вуглеводнів. Також під час піролізу рідких і газоподібних вуглеводнів відбувається утворення побічних компонентів – сірководню і вуглекислого газу, які викликають корозію апаратури і комунікацій та створюють складності при наступному газорозділенні пірогазу.

На виробництві “Поліолефін” (ЗАТ “Лукор”, м. Калуш Івано-Франківської обл.) за проектом фірми “Лінде”(ФРН) передбачено очищення піролізного газу від кислих компонентів у дві стадії: основне очищення моноетеноламіновим (МЕА) способом і доочищення промиванням лужним розчином. Концентрований сірководень з стадії регенерації МЕА-розчину подається на перероблення до сірки в установці Клауса.

Установа Клауса працювала на підприємстві у період перероблення високосірчистої дизельної сировини в 1994–1996 рр. Сьогодні, у зв’язку з залученням у виробництво сировини з низьким вмістом сірки і зменшенням вмісту сірководню в пірогазі, на підприємстві відмовились від МЕА-очищення і установи Клауса через нерентабельність. Очищення пірогазу від кислих газів здійснюють тільки промиванням лужним розчином.

На промивання лужним розчином піролізний газ надходить з тиском 1,45–1,74 МПа і температурою 306–313 К. Пірогаз містить, в основному, водень, метан і етилен, а також інші насичені, ненасичені та ароматичні вуглеводні та в низьких концентраціях вуглекислий газ (до 0,07 %) і сірководень (до 0,16 об. %). Продуктом хемосорбції кислих газів є відхідні сульфідно-лужні стоки, які не знаходять застосування і потребують знешкодження [1].

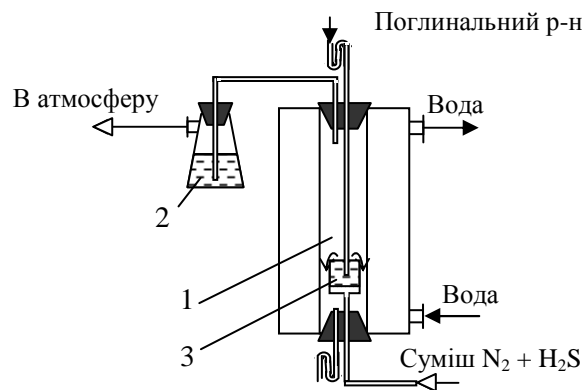
**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Одним з найефективніших методів очищення некисневмісних газів від сірководню є хінгидронний. На швидкість хемосорбції сірководню з газу впливає парціальний тиск сірководню, витрати газу і поглинального розчину та температура.

Більшість складників в пірогазі (водень і насичені вуглеводні) практично не впливають на ступінь хемосорбції сірководню хінгидронним поглинальним розчином і органічні компоненти пірогазу можна розглядати як інертні домішки.

У роботах [2] подано дослідження очищення кисневмісних (вентиляційних) і безкисневих газів (природного газу) від сірководню, в основному, у скрубєрних камерах з ковшоподібними

диспергаторами. Встановлено, що процес лімітується опором з сторони газової фази. Оскільки піролізний газ знаходиться за високого тиску і парціальний тиск сірководню в ньому є достатньо високий, то все більшої ролі відіграє опір з сторони рідинної фази. Враховуючи це і мало-придатність скрубєрної камери з ковшоподібними диспергаторами для роботи за високих тисків, виникає необхідність у проведенні досліджень процесу хемосорбції сірководню з пірогазу хінгидронним поглинальним розчином в абсорбційній колоні.

**Методика проведення досліджень.** Дослідження процесу очищення пірогазу від сірководню виконували на лабораторній установці, основу якої становить абсорбційна колона (див. рисунок).



*Схема абсорбційної колони лабораторної установки*

Газову суміш готували змішуванням азоту із сірководнем, який одержували розкладом розчину сульфиду натрію 20 %-м розчином сульфатної кислоти. Азотосірководнева суміш із заданим вмістом  $H_2S$  надходила в колону (1), де відбувалося її очищення від сірководню содовим розчином хінгидрону. Колона виготовлена зі скла ( $D = 65$  мм,  $H = 440$  мм) і обладнана тарілкою (3), яка забезпечує сталу висоту барботажу (діаметр тарілки – 44 мм, висота барботажу – 40 мм).

Поглиняльний розчин подавали в камеру із напірної місткості. Необхідна температура в колоні підтримувалася за допомогою води, що подавалася у водяний кожух, а також підігріву поглиняльного розчину перед подачею в колону.

Очищена газова суміш після колони (1) надходила в санітарну колбу (2), заповнену кислим розчином калію перманганату і вже після цього додаткового очищення викидалася в атмосферу. Відпрацьований розчин з колони (1) самопливом через гідрозатвор надходив у збірник.

Періодично газова суміш перед і після очищення у колоні (1) відбиралася на аналіз. Відбір проб газу на вході в абсорбер і виході з нього здійснювали за допомогою двох однакових установок, які склались із двох паралельних пар послідовно з'єднаних склянок Дрекеля, заповнених 5 % розчином кадмію ацетату, і аспіраторів. Осад кадмію сульфиду, який випав в склянках Дрекеля, кількісно переносили в конічні колби і визначали в них вміст сірководню за методикою, описаною в літературі [3].

Після закінчення досліджень процесу хемосорбції сірководню з газової суміші, відпрацьований поглиняльний розчин піддавали регенерації на цій же установці. Регенерацію розчину здійснювали продуванням його повітрям.

Дослідження хемосорбції сірководню проводились при таких постійних параметрах: об'ємна витрата газової суміші в абсорбер –  $0,75 \times 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/с, склад поглиняльного розчину: хінгидронний каталізатор – 5 кг/м<sup>3</sup>; кальцинована сода – 10 кг/м<sup>3</sup>, тіосульфат натрію – 200 кг/м<sup>3</sup>, температура 293–295 К. Змінними параметрами були: витрата поглиняльного розчину  $(0,2-1,2) \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с, концентрація  $H_2S$  в газі – 37,8–226,8 мг/м<sup>3</sup>. Результати досліджень подано в таблиці.

На підставі одержаних даних визначали ступінь хемосорбції  $H_2S$  із газу поглиняльним розчином ( $\alpha$ , %) і коефіцієнт масопередачі ( $K$ , кг/(м<sup>3</sup>·с·Па)). Через трудність визначення парціаль-

ного тиску над поглинальним розчином до і після очищення та малих його значень, середня рушійна сила процесу хемосорбції сірководню визначалась як середнє логарифмічне між парціальним тиском  $H_2S$  в газі на вході і виході з колони.

**Аналіз і обговорення результатів.** Як показали дослідження впливу парціального тиску сірководню в газі (див. таблицю), із збільшенням вмісту сірководню ступінь хемосорбції поступово знижується. Так, збільшення вмісту сірководню від 0,25 до 1 об. % (254–1013 Па) ступінь хемосорбції зменшився від 78,2 до 53,4 %. При цьому спостерігається зменшення коефіцієнта масопередачі від 2,75 до  $1.41 \cdot 10^{-5}$  кг/м<sup>3</sup>·с·Па. Такий характер зміни коефіцієнта масопередачі можна пояснити наявністю парціального тиску поглинутого сірководню над розчином після абсорбційної колони, який ми не враховували при розрахунку середньої рушійної сили процесу.

#### Дослідження впливу концентрації сірководню і витрати поглинального розчину на ступінь хемосорбції сірководню з азотсірководневої суміші

№ з/п	Парціальний тиск $H_2S$ в газі на вході в абсорбер, Па	Витрата розчину, (м <sup>3</sup> /с)·10 <sup>6</sup>	Маса абсорбованого $H_2S$ , (кг/с)·10 <sup>6</sup>	Середня рушійна сила, Па	Ступінь хемосорбції, %	Коефіцієнт масопередачі, (кг/(м <sup>3</sup> ·с·Па))·10 <sup>5</sup>	Швидкість хемосорбції, (кг/(м <sup>3</sup> ·с))·10 <sup>3</sup>
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 апарата (м<sup>3</sup>) за одиницю часу (с), тобто той показник, який в остаточному рахунку визначає продуктивність та економічність процесу.

Швидкість хемосорбції в загальному вигляді можна записати як

$$V = k \cdot P_{H_2S}^n,$$

де  $V$  – швидкість процесу, кг/м<sup>3</sup>·с;  $k$  – коефіцієнт швидкості;  $P_{H_2S}$  – парціальний тиск  $H_2S$  в газі, що надходить в абсорбер, Па;  $n$  – показник степеня, умовний (псевдо) порядок процесу.

Прийнявши, що за сталої температури  $k$  є величиною сталою і не залежить від парціального тиску сірководню в газі, що надходить 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 під час 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 менший  $n$ . Парціальний тиск над абсорбентом відсутній в таких випадках: 1) витрата поглинального розчину прямує до нескінченності; 2) під час хемосорбції відбувається повне окиснення хемосорбованого сірководню окисненою формою каталізатора.

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 і швидкості процесу див. (таблицю, п. № 2–6). Так, збільшення витрати поглинального розчину від  $0,22 \cdot 10^6$  до  $1,17 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup>/с приводить до збільшення ступеня

абсорбції від 46,3 до 79,0 %. Дані межі витрат поглинального розчину, що були досягнуті на лабораторній установці, не дають змоги встановити оптимальне значення цього показника. Оптимальне значення витрати поглинального розчину можна буде знайти, зіставивши умови стадій абсорбції сірководню з газу і регенерації поглинального розчину.

**Висновки.** Проведені дослідження вказують на високу ефективність застосування для очищення пірогазу від сірководню хінгдронного методу. Цей метод дозволить досягнути високих показників очищення піролізного газу від сірководню, використовуючи наявне обладнання схеми промивання пірогазу лужним розчином, позбутись проблеми знешкодження сульфідно-лужних стоків та отримувати важливий і необхідний продукт – дрібнодисперсну сірку.

1. Слюзар А.В., Зозуля Г.І., Утилізація сульфідно-лужних стоків на ЗАТ “Лукор” шляхом взаємного знешкодження відходів // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – Львів, 2004. – № 345. – С. 234–245. 2. Калимон Я.А. Автореф. дис. ...д-ра техн. наук. – Львів, 1999. – 32 с. 3. Блаженова А.Н., Ильинская А.А., Рапопорт Ф.М. Анализ газов в химической промышленности. – М.: ГХИ, 1954.

УДК 504+006.1

Р.В. Бичківський, П.Г. Столярчук, М.С. Міхалєва, В.І. Німас,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра метрології, стандартизації та сертифікації

## МІЖНАРОДНЕ І НАЦІОНАЛЬНЕ ЗАКОНОДАВСТВА У РЕГУЛЮВАННІ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

© Бичківський Р.В., Столярчук П.Г., Міхалєва М.С., Німас В.І., 2005

**Зроблено порівняльний аналіз існуючого законодавства України та Європейського Союзу і США в регулюванні навколишнього середовища.**

**In the article there is the done comparative analysis of existent legislation of Ukraine and European Union and the USA in adjusting of environment.**

Роль права у регулюванні взаємодії природи і суспільства полягає у встановленні науково-обґрунтованих правил поведінки людини за ставленням до природи. Найсуттєвіші правила такої поведінки закріплюються державою у законодавстві і стають загальнообов’язковими для виконання і дотримання нормами права, забезпеченнями державним принципом на випадок їх невиконання.

**Актуальність теми.** Глобальний характер сучасних екологічних пролем зумовлює необхідність спільних зусиль всіх країн для їх вирішення. Знаходячись в єдиній взаємозалежній природній системі Європи, Україна не може відгородитися стіною від забруднення і деградації біосфери на континенті. Екологічна проблематика все частіше виходить на перше місце в міжнародних відносинах.

З 1972 до 1992 рр. країни члени ЄС реалізували чотири п’ятирічні екологічні програми, які розв’язували задачі введення високих показників якості навколишнього середовища. Підвищення нормативних вимог до якості навколишнього середовища проводилося за всіма чотирма факторами забруднення: забруднювальна речовина, джерело забруднення, середовище, в яке надходить забруднювальна речовина, реципієнт забруднювальної речовини. Сьогодні в ЄС знаходяться під контролем всі традиційні викиди забруднювальних речовин в атмосферне повітря (діоксид сірки, окисли азоту, окисли вуглецю, пил, фотохімічні антиоксиди). Діє також директива ЄС, яка встановлює контроль за вмістом шкідливих речовин у відпрацьованих газах автомобільних двигунів, а також директива про зниження вмісту свинцю в бензині. Але із 136 обов’язкових екологічних директив ЄС в Данії використовують – 122, у Франції – 177, в Німеччині – 99, а в Італії тільки 70.