

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

**СЛЮЗАР АНДРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ**



УДК 66.074.5:661.214

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

Спеціальність 05.17.01 Технологія неорганічних речовин

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Львів – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант доктор технічних наук, професор  
**Знак Зеновій Орестович,**  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
завідувач кафедри хімії і технології неорганічних речовин

Офіційні опоненти Заслужений діяч науки і техніки України,  
доктор технічних наук, професор  
**Суворін Олександр Вікторович,**  
Східноукраїнський національний університет імені  
Володимира Даля,  
завідувач кафедри хімічної інженерії та екології

доктор технічних наук, професор  
**Рищенко Ігор Михайлович,**  
Національний технічний університет «Харківський  
політехнічний інститут»,  
директор Навчально-наукового інституту хімічних  
технологій та інженерії

доктор технічних наук, професор  
**Челядин Любомир Іванович,**  
Івано-Франківський національний технічний університет  
нафти і газу,  
професор кафедри хімії

Захист дисертації відбудеться "22" грудня 2021 року, о 14<sup>00</sup> год., на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09 при Національному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, тел. (032)258-26-57.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий 20 листопада 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09,  
доктор технічних наук, професор



Гумницький Я. М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 і 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 напрямку 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 і 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 і 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 і математичні залежності, які описують процеси хемосорбції газів; вплив технологічних параметрів на ефективність і селективність зазначених процесів.

**Методи дослідження.** Концентрацію сірководню в газах визначали за стандартними методиками об'ємного титрометричного аналізу (йодометрія). Вміст розчиненого кисню у карбонатному розчині визначали методом Вінклера та киснеміром EZODO 7031. Вміст компонентів у поглинальних розчинах визначали потенціометричними методами (кисотно-основного та окисно-відновного титрування). Густину 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  $Na_2S_2O_3$ ;

- 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 і експериментально перевірено математичну модель розрахунку процесу хемосорбції  $H_2S$  з безкисневих газів ХПР 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 у 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 очищення безкисневих газів 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 і 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 одержанням 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. Калущ Івано-Франківської обл.);
- біогаз ТОВ «Гудвеллі Україна» (с. Копанки Івано-Франківської обл.).

Низка описаних технологій запропоновано до 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 нм<sup>3</sup>/год (акти про впровадження від ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття», м. Надвірна та ТзОВ «Інститут ГРХІМПРОМ», м. Львів).

Теоретичні та технологічні положення, закономірності тощо, наведені в дисертації, використовують у навчальному процесі, у лекційних курсах та у 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 перевірки, 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 переважаючим.

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., проф. В.Т. Яворського (1937...2016 рр.).

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

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

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення і 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 природо-користування» (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.

**Публікації.** За результатами дисертаційних досліджень опубліковано 69 робіт, серед яких 23 статті у наукових фахових виданнях України, у тому числі 5 – у



журналах наукометричних баз Scopus та Web of Science та 5 патентів України, з них 3 патенти на винахід.

**Обсяг та структура роботи.** Дисертація складається із 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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведено обґрунтування актуальності теми дисертаційного дослідження, сформульовано мету та завдання досліджень, визначено об'єкт та предмет дослідження, наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, висвітлено особистий внесок автора, наведено відомості про апробацію наукових результатів, публікації та структуру дисертації.

**Перший розділ** містить критичний аналіз виробництва і споживання сірки в Україні, ресурсів сірководневих, зокрема, безкисневих газів, методів очищення газів від  $\text{H}_2\text{S}$  в промисловості та стадій хінгідронного процесу і попередніх робіт, присвячених його розробленню і промислового використанню.

Для хінгідронного методу очищення газів від сірководню характерні такі основні стадії і процеси:

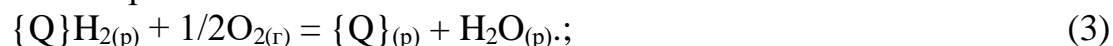
- 1) хемосорбція сірководню з газу содовим поглинальним розчином



- 2) окиснення хемосорбованого сірководню окисною формою хінгідронного окисника {Q} з одержанням сірки



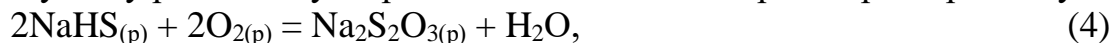
- 3) регенерація відновної форми окисника {Q}H<sub>2</sub>. Найчастіше її здійснюють під час його взаємодії з хемосорбованим киснем



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

На основі критичного аналізу всіх стадій хінгідронного процесу виділено основні його недоліки і невирішені питання, які гальмують впровадження методу у промисловості для очищення безкисневих газів від  $\text{H}_2\text{S}$ . Передусім це утворення відхідних тіосульфатних розчинів (до  $200 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), які потребують утилізації, що призводить до здорожчання собівартості очищення газів (на ~ 30%).

Відмічено суттєву роль  $\text{O}_2$  в утворенні  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  на стадії регенерації розчину



відтак у розділі висвітлено питання можливості застосування електрохімічних процесів для здійснення цієї стадії, а також досліджень з визначення умов приготування хінгідронного окисника з максимальною окисною дією щодо  $\text{H}_2\text{S}$  з утворенням сірки. Показано також, що одним із способів утилізації тіосульфатних розчинів є їх перероблення з одержанням цінних продуктів, наприклад, полімерної модифікації сірки. Комбінування його з хінгідронним методом може забезпечити гнучкість та економічну ефективність застосування останнього для очищення безкисневих газів від сірководню.

Проаналізовано також масообмінну апаратуру для здійснення хемосорбційних процесів у системах Г-Р для обґрунтування вибору раціонального обладнання як для процесів хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  з безкисневих газів хінгідронним поглинальним розчином (на стадії очищення газу), так і хемосорбції  $\text{O}_2$  (на стадії регенерації ХПР). Описано будову і характеристики роботи абсорбера ГАКД, над розробкою якого у свій час працювали Животовський А.Г., Яворський В.Т., Калимон Я.А., Лавриненко О.О., Знак З.О., Гелеш А.Б. та ін.

Наприкінці розділу визначено мету дисертації та завдання, які необхідно було вирішити для її досягнення.

У **другому розділі** наведено опис лабораторних установок, методик виконання експериментальних досліджень та аналізів. Зокрема, описано розроблені установки для визначення рівноважного парціального тиску  $\text{H}_2\text{S}$  над ХПР, досліджень хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  з газів у барботажній колоні та абсорбері ГАКД, досліджень хемосорбції  $\text{O}_2$  під час регенерації ХПР у барботажному абсорбері та абсорбері ГАКД, електрохімічної регенерації поглинального розчину, досліджень впливу домішок у промислових безкисневих газах на хемосорбцію  $\text{H}_2\text{S}$  і регенерацію розчину. Описано методики досліджень фізико-хімічних і окисно-відновних властивостей хінгідронних розчинів, аналізу поглинального розчину та газів на вміст  $\text{H}_2\text{S}$  та інших сірковмісних сполук.

У **третьому розділі** наведено результати експериментальних досліджень фізико-хімічних властивостей ХПР залежно від його складу та, на їх основі, теоретичних досліджень вибору масообмінної апаратури для здійснення процесів хемосорбції як  $\text{H}_2\text{S}$  на стадії очищення газу, так і  $\text{O}_2$  на стадії регенерації ХПР.

Для встановлення меж граничних концентрацій інгредієнтів ХПР, за яких забезпечувались би високі значення його поглинальної здатності і селективності процесу, дослідили їх взаємну розчинність у системі хінгідрон– $\text{NaHCO}_3$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Встановлено, що за сталого вмісту в розчині ( $\text{кг/м}^3$ ) хінгідрону ( $\text{х/г}$ ) – 5 і  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в межах 250...400 раціональне відношення концентрацій  $\text{NaHCO}_3$ : $\text{Na}_2\text{CO}_3$  становить 10:40 або 20...30:10.

Склад поглинального розчину і, відповідно, його густина, в'язкість та інші властивості впливають на масообмінні і окисні процеси під час очищення газів. Встановлено, що на зміну цих параметрів головно впливають два компоненти –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і, в дещо меншій мірі, –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . За результатами досліджень визначено вплив температури ( $T$ , в межах 293...313К) і концентрацій натрію карбонату ( $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ , 10...70  $\text{кг/м}^3$ ) та натрію тіосульфату ( $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , 250...400  $\text{кг/м}^3$ ) на густина ( $\rho$ ,  $\text{кг/м}^3$ ) і кінематичну в'язкість ( $\nu \times 10^6$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$ ) поглинального розчину з вмістом хінгідрону 5 і натрію гідрокарбонату 10  $\text{кг/м}^3$ :

$$\rho = 1179,615 + 0,744C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 0,422C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - 0,529T, \quad (5)$$

$$\nu = 287,786e^{0,00372C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 0,00141C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - 0,0192T}. \quad (6)$$

Значення рН поглинальних розчинів у межах досліджених концентрацій інгредієнтів знаходиться в межах 8,2...9,6 і закономірно зростають з підвищенням концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , що, очевидно, негативно впливатиме на селективність окиснення  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$ . Зменшення рН можна досягти додаванням до розчину  $\text{NaHCO}_3$ . За його вмісту 10  $\text{кг/м}^3$  і більше рН досліджуваних розчинів не перевищувало 9.

Оскільки  $\text{NaHCO}_3$  утворюється в процесі сіркоочищення (рівняння 1), то регулювати його відношення до  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  доцільно частковою декарбонізацією ХПР.

Величина ОВП хінгідронного розчину, як відомо, також впливає на селективність окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  до сірки: чим більше його значення, тим менша селективність. Значення ОВП розчинів знаходиться в межах  $-0,18 \dots -0,32$  В (Ag/AgCl) і з підвищенням концентрацій як  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , так і  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - зменшується.

Зміна концентрацій  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{NaHCO}_3$  в розчинах на їх поверхневий натяг практично не впливає  $(50 \dots 58) \times 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. А ось із збільшенням концентрації хінгідрону поверхневий натяг зростає. Так для розчину (кг/м<sup>3</sup>, х/г- $\text{NaHCO}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 15-10-350-40, порівняно з 5-10-350-40, відбувається зростання на  $\sim 28\%$ .

Результати досліджень фізико-хімічних властивостей хінгідронних розчинів стали основою для обґрунтування вибору і розрахунків масообмінної апаратури процесів. Коефіцієнти масовіддачі в газовій ( $\beta_g$ ) і рідинній ( $\beta_p$ ) фазах пов'язані з гідродинамічними умовами в масообмінних апаратах, геометричними розмірами та фізико-хімічними властивостями поглинального розчину співвідношеннями між критеріями подібності процесів масопередачі

$$Sh = A \cdot Re^m \cdot Sc^n, \quad (7)$$

де  $Sh$  – критерій (число) Шервуда,  $Sh = \beta \cdot d/D$ ;  $Re$  – критерій Рейнольдса,  $Re = \omega \cdot d/\nu$ ;  $Sc$  – критерій Шмідта,  $Sc = \nu/D$ ;  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі, м/с;  $A$ ,  $m$  і  $n$  – коефіцієнти;  $d$  – діаметр, м;  $D$  – коефіцієнт дифузії, м<sup>2</sup>/с;  $\omega$  – швидкість потоку, м/с;  $\nu$  – кінематична в'язкість, м<sup>2</sup>/с.

Для більшості промислових масообмінних апаратів та основних міжфазних систем коефіцієнти  $A$ ,  $m$  і  $n$  є відомі. З представлених у монографії Рамма В.М. критеріальних рівнянь для трьох вибраних нами типів абсорберів (насадкового, диспергуючого і барботажного) ми вивели вирази для коефіцієнтів масовіддачі:

$$\beta_g = A_g \cdot \nu_g^a \cdot D_g^b \cdot \omega_g^c \cdot d^e, \quad (8) \quad \beta_p = A_p \cdot \nu_p^a \cdot D_p^b \cdot U^c \cdot d^e, \quad (9)$$

де  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $e$  – розрахункові коефіцієнти,  $U$  – густина зрошування, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с).

Одержані залежності дали змогу оцінити вплив фізико-хімічних та гідродинамічних чинників на коефіцієнти масовіддачі, а через них – на величини дифузійних опорів, що створюють газова  $1/\beta_g$  і рідинна фази  $m^*/\beta_p$ . Порівнювання здійснювали для 2-ох розчинів (х/г- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , кг/м<sup>3</sup>) 5-10-200 і 5-30-300, за температур 20 і 40 °С та тиску 0,1 і 10 МПа для природного газу з концентрацією  $\text{H}_2\text{S}$  0,17% об. Розраховували коефіцієнти дифузії кисню і  $\text{H}_2\text{S}$  в газових сумішах  $\text{O}_2$ -повітря і  $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{CH}_4$  та розчинах, а також коефіцієнт фазової рівноваги  $m^*$  для газових систем. Показано, що із збільшення концентрацій інгредієнтів ХПР коефіцієнти масовіддачі у рідинній фазі зменшуються. Підвищення температури сприяє їх зростанню і тим більше, чим концентрованіші розчини. Коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі зменшується в ряду диспергуючий – барботажний – насадковий абсорбер. Опір рідинної фази ( $m^*/\beta_p$ ) для розчину 5-30-300 за температури 40 °С в насадковому (плівковому) абсорбері рівний  $12737,4 \frac{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кмоль}/\text{м}^3}{\text{кмоль}}$ . Коефіцієнт масовіддачі  $\beta_g = 3,53 \times 10^{-2} \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кмоль}/\text{м}^3}$  за тиску 0,1 МПа, а опір  $1/\beta_g = 28,36$ , що в у  $\sim 450$  раз менше опору рідинної фази. Коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі не залежить від властивостей поглинального розчину.

З підвищенням тиску у насадковому абсорбері коефіцієнт масовіддачі з боку газової фази зменшується, а дифузійний опір збільшується. Так, за тиску 10 МПа для насадкового абсорбера значення  $1/\beta_r$  рівне 608,27. Отже для насадкових абсорберів основний дифузійний опір процесу буде зосереджений в рідинній фазі, навіть при збільшенні тиску. У барботажних і диспергуючих абсорберах на процес впливатиме опір як з боку газової, так і рідинної фаз, так як ці величини одного порядку. Із збільшенням тиску основний опір все більше буде зосереджений у газовій фазі.

Для  $O_2$ , порівняно з  $H_2S$ , коефіцієнт дифузії у розчині є майже однаковим, у газах є вищим (на ~50 %), а коефіцієнт фазового розподілу - більший практично на 2 порядки. Тому, очікувано, коефіцієнти масовіддачі для сорбції  $O_2$  у газовій фазі є дещо більшими, а опір – меншим, у розчині - майже однаковими, але за рахунок коефіцієнта  $m^*$  опір з боку рідинної фази є значно більший ніж опір газової фази.

На основі здійснених розрахунків та оцінки переваг і недоліків розглянутих типів абсорберів було рекомендовано для процесів хемосорбції  $H_2S$  і кисню ХПР застосовувати диспергуючі або барботажні абсорбери. На основі досліджень роботи моделей абсорбера ГАКД у різних масообмінних і теплових процесах та вищевикладеного можна рекомендувати його як диспергуючий апарат, що найбільше відповідає фізико-хімічним основам очищення безкисневих газів під атмосферним тиском (як хемосорбції сірководню, так і кисню). Однак для роботи в процесах хемосорбції сірководню під тиском цей абсорбер не придатний (великий діаметр, важкість забезпечення герметичності в апаратах з обертовими елементами), тому на цій стадії доцільніше використовувати барботажні абсорбери.

У **четвертому розділі** подано результати досліджень зміни окисно-відновних властивостей хінгідронного окисника під час його приготування.

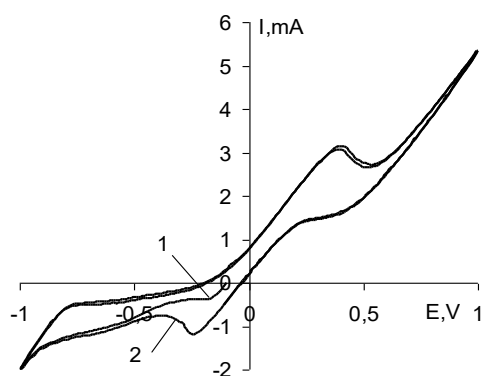


Рисунок 1 - Крива ЦВА (2 цикли) карбонатного розчину хінгідрону на платині. Швидкість розгортки потенціалу - 10 мВ/с

але спостерігається у 2 циклі після анодного окиснення. 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.

Встановлено, що окисно-відновні властивості поглинального розчину складу (х/г- $NaHCO_3-Na_2S_2O_3-Na_2CO_3$ , кг/м<sup>3</sup>) 5-10-200-30 (табл. 1) залежать від форми

Для досліджень зміни окисно-відновних властивостей розчинів застосовували електрохімічний метод - циклічну вольтамперометрію (ЦВА). Використовували потенціостат ПИ-50-1.1 і триелектродну систему, де робочим (площа 0,84 см<sup>2</sup>) і допоміжним електродами була платина, а порівняння – хлорид-срібний.

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. 1). Катодний пік є незначним для кривої 1 циклу,

хінгідрону - вихідний чи олігомеризований. Розчини з попередньою експозицією розчину (витримка хінгідрону у розчині  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для його олігомеризації, а потім добавка інших компонентів) мають нижчий рН, вищий стаціонарний ОВП і більшу густину. За відсутності чи неповної олігомеризації хінгідрону (за рахунок недостатнього часу витримки 5 діб) у хінгідронному розчині ще присутні його відновні (гідрохінонні) форми, які при окисненні дають піки струму (більший і менший, відповідно) на кривих ЦВА. Для всіх трьох розчинів на кривих ЦВА відсутні також піки відновлення, що можна пояснити присутністю в розчині  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  у великому надлишку щодо хінгідрону.

Таблиця 1 – Вплив форми використання хінгідрону на властивості ХПР

№ р-ну	Умови приготування	рН	ОВП, В	Густина $\rho$ , кг/дм <sup>3</sup>
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

Властивості хінгідронних розчинів залежать також від послідовності їх приготування. Поглинальні розчини однакового складу (кг/м<sup>3</sup>) 5-10-350-40 готували, чергуючи послідовність добавляння інгредієнтів і експозиції. Наприклад, розчин №1 готували розчиненням у воді  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і х/г, витримуючи його 5 діб за періодичного перемішування у відкритій системі, після чого додавали  $\text{NaHCO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Встановлено, що послідовність додавання інгредієнтів практично не впливає на густину  $\rho=1,285\dots 1,288$  кг/дм<sup>3</sup> та кінематичну в'язкість розчинів  $\nu=(2,81\dots 2,88)\times 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Однак значення ОВП і рН розчинів залежать від умов приготування ХПР. Так, значення рН розчинів, в яких хінгідрон спершу був олігомеризований у содових розчинах, практично однакові - 8,94 і 8,96 і є меншими, ніж у випадку розчинів з  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - 9,11...9,20. Відповідно значення ОВП цих розчинів є більшими: -0,142 і -0,165 В проти -0,220...-0,259 В. Ці дані, а також отримані методом ЦВА, вказують на участь  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в утворенні хінгідронного окисника під час експозиції.

Методом УФ-спектроскопії водних розчинів хінгідрону (свіжоприготовленого і через 3 дні експозиції) встановлено наявність максимумів за 246 і 288 нм (співвідношення інтенсивностей 6:1). Це свідчить про  $\pi\rightarrow\pi^*$  електронні переходи в гідрохіноному та хінонному фрагментах продукту. В УФ-спектрі карбонатного розчину хінгідрону (свіжоприготовленому) також проявляються два максимуми, причому другий максимум характеризується збільшенням інтенсивності (гіперрефект, співвідношення інтенсивностей 2:1) та деяким гіпсохромним зсувом на 4 нм. Ймовірно, це вказує на збільшення частки семіхінонних фрагментів в олігомері. Крім того, у видимій області спектру на цій пологій смузі спадання з'являється невелике плече в межах 520-580 нм. Воно може стосуватись  $n\rightarrow\pi^*$  переходів в моноаніон-радикалах хінгідрону – ініціаторів ланцюга полімеризації. Через 1 добу експозиції розчину за доступу кисню повітря це плече зникає через збільшення довжини ланцюга. В УФ ділянці залишається один широкий максимум поглинання в межах 250-290 нм, що відповідає поглинанню полісеміхінонів.

Зміну співвідношення хінонних і гідрохінонних фрагментів у реакційній системі визначали методом ІЧ-спектроскопії за рефlekсами карбонільних і гідроксильних груп.

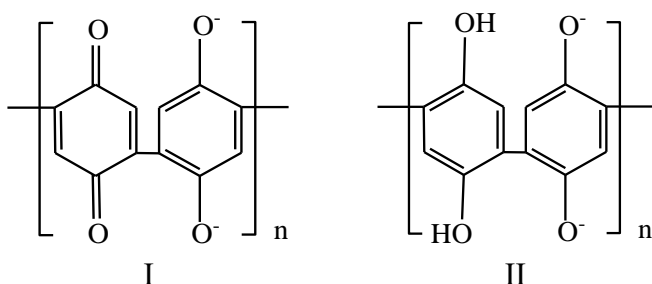


Рисунок 2 - Схематична структура ХОС у окисній (I) і відновній (II) формах,  $n = 1 \dots 4$ .

мольного відношення  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{x/г}$  (в межах  $0,25 \dots 5:1$ ) та із збільшенням часу експозиції (від 1 год до 15 діб) ОВП розчинів зростає. Так для свіжоприготовлених розчинів із мольним відношенням  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{x/г}$  2:1 і 5:1 (концентрація хінгідрону  $0,023 \text{ моль/дм}^3$ ) ОВП дорівнює, відповідно,  $-0,189$  і  $-0,262 \text{ В}$ , а на 9 добу –  $-0,012$  і  $0,024 \text{ В}$ .

На кривих ЦВА (рис. 3) спостерігаються піки струмів окиснення (за потенціалів  $0,045 \dots 0,465 \text{ В}$ ) і відповідні їм піки відновлення ( $-0,05 \dots -0,371 \text{ В}$ ) хінгідрону і продуктів його олігомеризації, які із збільшенням часу експозиції зменшуються. Встановлено, що зі збільшенням концентрації хінгідрону у розчині (від 5 до 10 і  $30 \text{ г/дм}^3$ ) за мольного співвідношення  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{x/г}$  як 2:1, так і 1:1, навіть на 9 добу експозиції фіксуються струми окиснення, тобто процеси переходу активного моноаніон радикалу семіхінону у стабільний полімерний продукт не закінчилися.

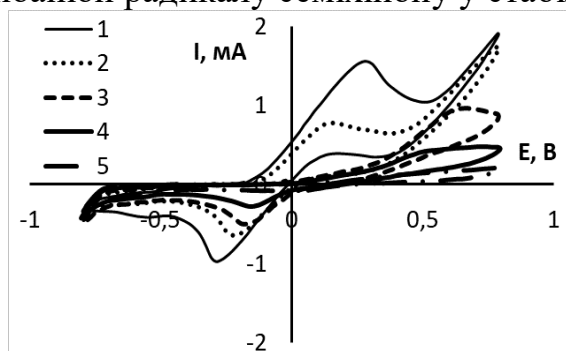


Рисунок 3 - Криві ЦВА розчину з співвідношенням інгредієнтів 4:1 за різного часу вистоювання, доби: 1 – 1 год., 2 – 1, 3 – 5, 4 – 9, 5 – 15. Швидкість розгортки потенціалу  $20 \text{ мВ/с}$

Із збільшенням вмісту  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  у розчинах в межах  $0,009 \dots 0,9 \text{ моль/дм}^3$ , незалежно від часу їх експозиції, значення ОВП зменшується: на 7-му добу ОВП для розчину зі співвідношенням  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{хінгідрон}:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  як 1:1:0,4 (концентрація хінгідрону  $0,023 \text{ моль/дм}^3$ ) дорівнює  $-0,164 \text{ В}$ , а для розчину 1:1:11,7 –  $-0,250 \text{ В}$ . Із збільшенням часу експозиції для практично всіх розчинів ОВП спочатку зменшується, а надалі зростає. ОВП карбонатних розчинів хінгідрону є меншим, ніж карбонатно-тіосульфатних. рН розчинів із збільшенням експозиції також зменшується. Так, для свіжоприготовленого розчину з співвідношенням компонентів 1:1:4 рН = 9,42, а на 7 добу – рН = 9,15.

Потенціали піків окиснення хінгідрону (піки I, рис. 4) на кривих ЦВА для всіх досліджених карбонатно-тіосульфатних розчинів спостерігаються практично за тих

На підставі цих та попередніх робіт запропоновано орієнтовну структуру хінгідронної окисної системи (ХОС) (рис. 2).

Досліджували вплив часу експозиції та співвідношення інгредієнтів ( $\text{x/г}$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) на зміну окисно-відновних властивостей ХОС. Показано, що із зменшенням

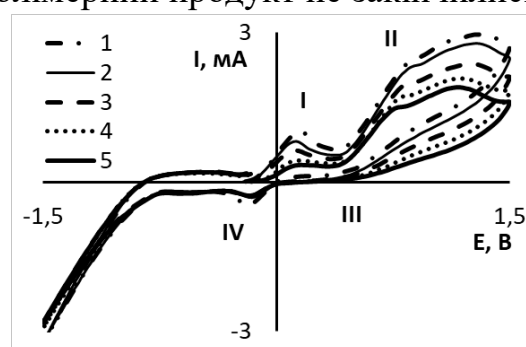


Рисунок 4 - ЦВА розчину з співвідношенням інгредієнтів 1:1:0,8 за різного часу вистоювання, діб: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 7; 5 – 11. Швидкість розгортки потенціалу  $20 \text{ мВ/с}$

же потенціалів, що і для карбонатних розчинів. Результати, отримані методом ЦВА, опосередковано свідчать про взаємодію хінгідрону чи його олігомеру з  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  з утворенням гідроксіонних сульфозаміщених фрагментів олігомера, з нижчими значеннями ОВП, а отже меншою селективністю окиснення  $\text{H}_2\text{S}$  до сірки.

На основі виконаних досліджень запропоновано змінити технологію приготування ХПР, а саме: збільшити час попередньої експозиції розчинів до 5...10 діб залежно від концентрації хінгідрону за мольного співвідношення  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :х/г як 2:1 або 1:1 і доступу повітря.

У **п'ятому розділі** наведені результати теоретичних і експериментальних досліджень хемосорбції сірководню з безкисневих газів у абсорбері ГАКД і вертикальному абсорбері з суцільним барботажем шаром (ВАБШ).

Як впливає з рівняння  $W_{\text{abs}} = K \cdot F \cdot \Delta P$ , швидкість абсорбції газів залежить від рушійної сили процесу  $\Delta P$ , коефіцієнта масопередачі  $K$  і поверхні розділу фаз  $F$ . Розрахунок коефіцієнтів масовіддачі газової ( $\beta_g$ , м/с) і рідинної ( $\beta_p$ , м/с) фаз у ГАКД проводили за критеріальними рівняння процесів диспергування рідини форсунками:

$$Sh_g = 2 + 0,552 Re_g^{0.5} \cdot Sc_g^{0.33}, \quad (10) \quad Sh_p = 0,65 Pe_p' \left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_g}\right)^{-0.5}, \quad (11)$$

де  $Pe'$  – критерій Пекле,  $Pe' = Re \times Sc$ .

Показано, що опір масовіддачі з боку рідинної фази під час хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  є більшим від опору з боку газової фази у 90...150 раз. Тому опором газової фази можна нехтувати. Зі зменшенням діаметра крапель від 0,003 до 0,0015 м значення коефіцієнта  $\beta_g$  зростає за практично сталого коефіцієнта масопередачі  $4,44 \cdot 10^{-7}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па).

Коефіцієнти масовіддачі  $\beta_g$  і  $\beta_p$  (м/с) під час абсорбції  $\text{H}_2\text{S}$  із одиничної бульбашки у ВАБШ розраховували за критеріальними рівняннями

$$Sh_g = \frac{\beta_g \cdot d_b}{D_g} = \frac{1}{6 \cdot Fo_g'} \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-4\pi^2 \cdot Fo_g') \right], \quad (12) \quad Sh_p = \frac{\beta_p \cdot d_b}{D_p} = \frac{1,13}{\sqrt{Fo_p'}}, \quad (13)$$

де  $Fo'$  – критерій Фур'є.

Встановлено, що опір з боку рідинної фази у разі сорбції  $\text{H}_2\text{S}$  з азото-сірководневої суміші у ВАБШ у 14...21 рази менший від опору газової. Зі збільшенням газовмісту частка опору рідинної фази у загальному опорі зростає. Із зменшенням діаметра бульбашок від 0,004 до 0,001 м коефіцієнт  $\beta_g$  зростає у 1,44 рази, а  $\beta_p$  – вдвічі, а із збільшенням діаметра бульбашки від 1 до 4 мм коефіцієнт масопередачі зменшується від  $1,37 \cdot 10^{-5}$  до  $0,96 \cdot 10^{-5}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па).

Рівновагу в системі ХПР –  $\text{H}_2\text{S}$  – інертний газ (азот) вивчали статичним методом. Залежність парціального тиску  $\text{H}_2\text{S}$  ( $p^*$ , Па) від його вмісту ( $C_{\text{NaHS}}$ , моль/м<sup>3</sup>) та початкової концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{поч.})}$ , моль/м<sup>3</sup>) у розчині складу, кг/м<sup>3</sup>: х/г – 5;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – 250;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 10, 30 і 50 за 298 К добре описується лінійною залежністю

$$\lg p^* = 1,51 \cdot \lg \frac{C_{\text{NaHS}}}{(C_{\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{поч.})} - C_{\text{NaHS}})} + 1,71 \cdot C_{\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{поч.})}^{0.8} \quad (14)$$

За низьких ступенів насичення розчину сірководнем ( $\alpha \leq 3\%$ ) парціальний тиск  $\text{H}_2\text{S}$  над ХПР у 5...10 разів більший, ніж над содовим розчином, за  $\alpha = 60...80\%$  – є більшим у 2...3 рази за концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  94,34 моль/м<sup>3</sup> (10 кг/м<sup>3</sup>) і майже однаковим за концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  471,7 моль/м<sup>3</sup> (50 кг/м<sup>3</sup>). Тобто за високих концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\alpha$  вплив наявності  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  у розчині на парціальний тиск  $\text{H}_2\text{S}$

зменшується. Коефіцієнт фазового розподілу ( $m_{рх}$ )  $H_2S$  різко зростає із збільшенням  $\alpha$  і зменшується із зростанням концентрації  $Na_2CO_3$ . Так, для  $\alpha = 0,52\%$  і концентрації  $Na_2CO_3$   $30 \text{ кг/м}^3$   $m_{рх} = 6557 \text{ Па}$ , для такого ж  $\alpha$  і концентрації соди  $50 \text{ г/м}^3$   $m_{рх} = 2420 \text{ Па}$ , а для  $\alpha = 93,53\%$  і концентрації соди  $50 \text{ г/дм}^3$   $m_{рх} = 2168910 \text{ Па}$ .

Оскільки, як показано дослідженнями, у ХПР після його регенерації завжди присутній певний залишковий вміст сорбованого  $H_2S$ , якому відповідає парціальний тиск  $H_2S$  над розчином, то це спричинить зменшення ступеня очищення безкисневих газів. Тому для забезпечення нормативних показників запропоновано здійснювати двостадійне очищення газів: на першій стадії для очищення застосовувати регенований поглинальний розчин, а на 2-ій стадії – свіжий ХПР. Застосування свіжого ХПР дає змогу досягти залишкової концентрації  $H_2S$  не більше  $0,007 \text{ г/м}^3$  та корегувати його склад за вмістом компонентів та рН.

З врахуванням даних рівноваги системи  $H_2S$  – ХПР і рекомендованих критеріальних рівнянь було розроблено математичну модель процесу хемосорбції  $H_2S$  у барботажному режимі, яка враховує значення  $\alpha$ , початкову концентрацію  $Na_2CO_3$  у розчині та тиску газу. Залежність коефіцієнта масопередачі  $H_2S$  ( $K, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$ ) від тиску ( $P$ , МПа), концентрації  $Na_2CO_3$  ( $C_{\text{поч}}, \text{кг/м}^3$ ) та його рівноважної концентрації ( $NaHS$ ) в ХПР ( $C_p, \text{моль/м}^3$ ) виражається рівнянням

$$K = 0,576 \cdot P^{-0,199} \cdot e^{0,032 \cdot P} \cdot C_{\text{поч}}^{-0,161} \cdot C_p^{0,225}, \quad (15)$$

Показано, що із збільшенням  $\alpha$  опір з боку рідинної фази зростає, співвідношення дифузійних опорів стає одного порядку за  $\alpha = \sim 20\%$  для розчину з концентрацією  $10 \text{ кг/м}^3$   $Na_2CO_3$  і  $\alpha = \sim 55\%$  для концентрації  $50 \text{ кг/м}^3$ . З підвищенням тиску газу опір з боку газової фази в апаратах ВАБШ збільшується, а коефіцієнт масопередачі, відповідно, зменшується. Так як швидкість масообміну в системі  $H_2S$  – ХПР лімітується опором з боку як газової, так і рідинної фази, то позитивний вплив загального тиску буде проявлятися лише із зменшенням частки опору з боку газової фази порівняно з опором з боку рідинної фази.

Розроблену модель було перевірено на експериментальній установці хемосорбції  $H_2S$  з азото-сірководневої суміші під тиском до  $10 \text{ МПа}$  (рис. 5). Із збільшенням  $\alpha$  ступінь хемосорбції  $X$  і коефіцієнт масопередачі  $K$  закономірно знижуються: збільшення  $\alpha$  від  $\sim 1$  до  $40\%$  за  $C(Na_2CO_3)_{\text{поч.}} = 10 \text{ кг/м}^3$  призводить до зменшення коефіцієнта  $K$  від  $12,1 \cdot 10^{-6}$  до  $10,4 \cdot 10^{-6}$  моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ ). З підвищенням тиску у  $50$  разів (від  $0,1$  до  $5 \text{ МПа}$ ) швидкість хемосорбції зростає у  $\sim 24$  рази, а коефіцієнт масопередачі зменшується тільки у  $\sim 2$  рази. Найбільше зменшення коефіцієнта масопередачі відбувається з підвищенням тиску від  $0,1$  до  $1 \text{ МПа}$ . Так для ХПР з концентрацією  $Na_2CO_3$   $10 \text{ кг/м}^3$  за низького  $\alpha$  і тиску  $P = 1 \text{ атм}$  коефіцієнт  $K$  дорівнює  $12,1 \cdot 10^{-6}$ , а за  $100 \text{ атм}$  –  $5,6 \cdot 10^{-6}$  моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ ). Отже за низьких ступенів насичення розчину  $H_2S$  опір системи визначається опором з боку газової фази.

Збільшення тиску закономірно сприяє росту рушійної сили процесу хемосорбції  $H_2S$  ХПР, тому швидкість хемосорбції  $W$  збільшується із зростанням тиску  $P$ . Це зростання пропорційно до  $P^n$  ( $n = 0,82 \dots 0,83$ ). Такі залежності характерні для систем з «помірнорозчинним» газом, тобто ті, які лімітуються опором з боку як газової, так і рідинної фаз. Отже, модель адекватно відображає процес.



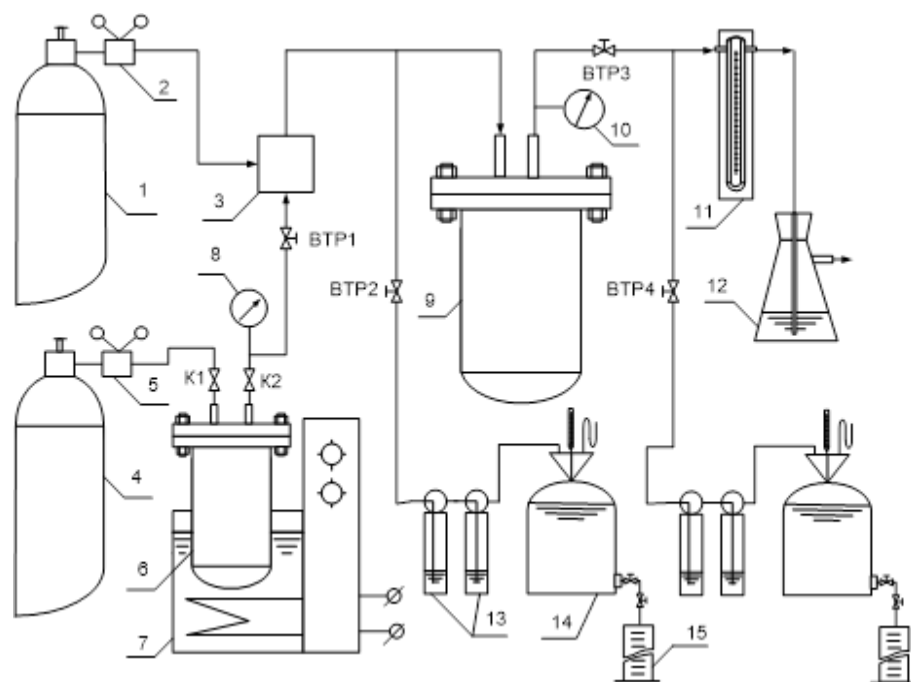


Рисунок 5 - Схема установки для досліджень хемосорбції  $H_2S$  з газу під тиском: 1,4 – балони з азотом; 2,5 – редуктори; 3 – змішувач газів; 6 – балон з  $H_2S$ ; 7 – термостат; 8, 10 – манометри; 9 – абсорбер; 11 – реометр; 12 – санітарна ємність; 13 – склянки Дрекслея; 14 – газометр; 15 – циліндр; ВТР – вентиль тонкого регулювання.

Отримані залежності щодо хемосорбції  $H_2S$  з безкисневого газу перевірено під час дослідження очищення піролізного газу ТЗОВ «Карпатнафтохім». Встановлено, що з підвищенням парціального тиску  $H_2S$ , ступінь хемосорбції ( $X$ ) зменшується. Так,

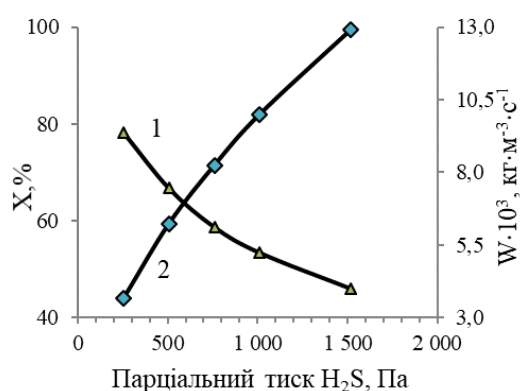


Рисунок 6 – Вплив парціального тиску сірководню на ступінь  $X$ , % (крива 1) і швидкість його хемосорбції  $W \cdot 10^3$ ,  $кг/(м^3 \cdot с)$  (крива 2). Витрата розчину  $0,67 \cdot 10^{-6} м^3/с$ .

із збільшенням вмісту  $H_2S$  від 0,25 до 1 %об. (254...1013 Па)  $X$  зменшився від 78,2 до 53,4% (рис. 6). При цьому коефіцієнт масопередачі зменшується від  $2,75 \cdot 10^{-5}$  до  $1,41 \cdot 10^{-5} кг/(м^3 \cdot с \cdot Па)$ . Збільшення витрати розчину від  $0,22 \cdot 10^{-6}$  до  $1,17 \cdot 10^{-6} м^3/с$  приводить до збільшення значення  $X$  (від 46,3 до 79,0%) і швидкості хемосорбції  $W$  (рис. 7). Це зумовлене збільшенням рушійної сили хемосорбції і відповідно зменшенням парціального тиску зі збільшенням витрати розчину.

Досліджено, що добавки вуглеводнів фракцій С3 (пропілен 99,8%), С4 (ізо-бутилен 21,28%, 1,3-бутандієн 52,25%, н-бутилен 8,65%, сума ацетиленових 1,26% об.) і С5 та їх сумішей в діапазоні 298...308К практично не впливають на показники процесу очищення безкисневого (піролізного) газу від сірководню.

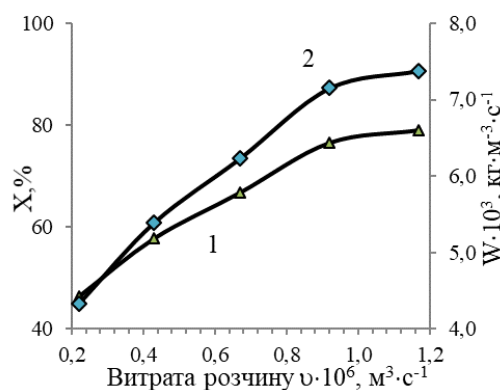


Рисунок 7 – Вплив витрати поглинального розчину на ступінь  $X$ , % (крива 1) і швидкість хемосорбції сірководню  $W \cdot 10^3$ ,  $кг/(м^3 \cdot с)$  (крива 2). Парціальний тиск  $H_2S$  в газі 507 Па.

Перевірку теоретичних досліджень процесу хемосорбції  $H_2S$  з безкисневих газів у диспергуючому режимі здійснювали у моделі абсорбера ГАКД (діаметр 0,5 м, довжина 0,7 м і діаметр диспергаторів 0,2 м). Зі збільшенням лінійної швидкості кінців ковша диспергатора від 6 до 9 м/с спостерігається значний приріст коефіцієнта масопередачі до  $K = 2,0 \times 10^{-7}$  кг/(м<sup>3</sup>·с·Па) для кількості диспергаторів 1,4 шт/м, а за  $V_{\text{лін}} > 12$  м/с практично не змінюється. Із збільшенням кількості диспергаторів від 1,4 до 2,8 шт/м коефіцієнт  $K$  зростає значніше, далі зростання сповільнюється, а при збільшенні їх кількості від 4,3 до 5,7 шт/м цей приріст стає незначним. Очевидно, що за низької лінійної швидкості кінців ковша диспергатора (~6 м/с) утворюються великі краплі і процес хемосорбції  $H_2S$  контролюється опором з боку рідинної фази. При зростанні лінійної швидкості диспергаторів розмір крапель різко зменшується, швидкість їх руху зростає та посилюється "ударний ефект" – дроблення крапель внаслідок удару: при цьому опір рідинної фази знижується, наближаючись до опору газової фази. За  $V_{\text{лін}} > 12$  м/с опір з боку рідини стає незначним і вирішальну роль відіграє опір з боку газової фази.

На підставі отриманих залежностей і розрахунків впливу інтенсивності диспергування на процес хемосорбції  $H_2S$  з газів та виходячи із перспективи застосування апаратів великого діаметру (3 м і більше), раціональною можна вважати лінійну швидкість кінців ковша диспергаторів - 12 м/с за їх кількості - 4,3 шт/м. Це відповідає інтенсивності диспергування 30 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>·год. Отже, виконаними дослідженнями встановлено інтенсивність диспергування, за якого дифузійний опір рідинної фази не лімітує хемосорбцію  $H_2S$  з безкисневого газу в ГАКД.

Із збільшенням швидкості газового потоку в абсорбері ГАКД (табл. 2) коефіцієнт масопередачі пропорційно зростає.

Таблиця 2 - Результати досліджень впливу швидкості газового потоку на кінетику хемосорбції сірководню з безкисневих газів

№ з/п	Об'ємна швидкість газового потоку, (м <sup>3</sup> /с)·10 <sup>4</sup>	Лінійна швидкість газового потоку, (м/с)·10 <sup>3</sup>	Парціальний тиск $H_2S$ у газі, Па		Ступінь хемосорбції, $\alpha$ , %	Маса хемосорбованого $H_2S$ , (кг/с)·10 <sup>5</sup>	Коефіцієнт масопередачі, $K \cdot 10^7$ , $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$
			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

Це говорить про те, що за високої інтенсивності диспергування ( $V_{\text{лін}} \geq 12$  м/с,  $S = 4$  шт/м) процес протікає в зовнішньо-дифузійній області. Оскільки для цього типу абсорбера збільшення швидкості руху газу здійснюється майже без додаткових енергозатрат, то швидкість газу буде визначатись розміром крапель. Показано, що для  $V_{\text{лін}} = 12$  м/с швидкість газового потоку повинна складати 1,8...2,0 м/с.

У шостому розділі вивчали стадію хімічної регенерації поглинального розчину також у двох типах масообмінної апаратури - абсорберах ГАКД і ВАБШ.

Встановлено, що у ВАБШ за низького газовмісту опір масовіддачі з боку рідинної фази у  $(1,9...2,7) \cdot 10^3$  разів більший від опору газової. Із зменшенням діаметра бульбашок коефіцієнти масовіддачі з боку газової і рідинної фаз зростають. Однак зростання  $\beta_p$  є різкішим. Так, із зменшенням діаметра бульбашок від 0,006 м до 0,002 м  $\beta_r$  зростає у 1,37 рази, а  $\beta_p$  зростає у 1,73 рази. У такому випадку коефіцієнт масопередачі кисню з газової у рідинну фазу визначається коефіцієнтом масовіддачі з боку рідинної фази і опором газової фази  $1/\beta_r$  можна знехтувати.

Для визначення коефіцієнта прискорення абсорбції кисню  $\chi$  і константи швидкості реакції між розчиненим  $O_2$  і ХОС досліджували хемосорбційний і абсорбційний процеси за таких однакових умов: поверхня контакту, витрата повітря, температура, об'єм карбонатного і карбонатно-хінгдронного розчинів, концентрація  $10 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$  тощо). Значення  $\chi$  визначали як відношення експериментально встановлених коефіцієнтів масовіддачі з боку рідинної фази ( $\beta_p^{\text{фіз}}$  чи  $\beta_p^{\text{хем}}$ )

$$\chi = \frac{\beta_p^{\text{хем}} \cdot F_i}{\beta_p^{\text{фіз}} \cdot F_i} = \frac{\beta_p^{\text{хем}}}{\beta_p^{\text{фіз}}} \quad (16)$$

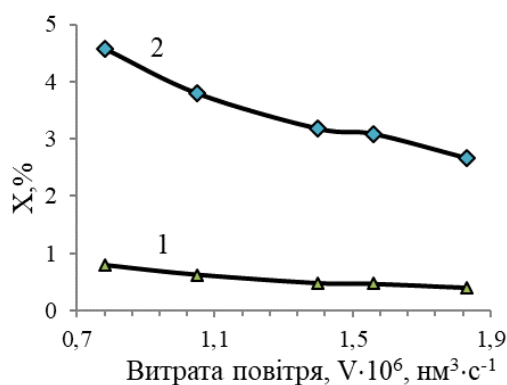


Рисунок 8 – Вплив витрати повітря на ступінь хемосорбції кисню повітря содовим (крива 1) і хінгдронним поглинальним розчином (крива 2)

Встановлено, що із збільшенням витрати повітря значення  $\chi$  зростає незначно, що зумовлене коалесценцією бульбашок, формуванням струменевого режиму барботажу і зменшенням поверхні масопередачі. Важливим показником, який впливає на регенерацію ХПР є ступінь абсорбції абсорбованого  $O_2$ . Ступінь абсорбції  $O_2$  содовим розчином не перевищує 0,8% (рис. 8, крива 1) за витрати повітря  $0,78 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ , а з її збільшенням – до  $1,56 \cdot 10^{-6}$  зменшується до 0,47%. Низький ступінь абсорбції  $O_2$  зумовлений значним опором масовіддачі з боку рідинної фази. Крім того,

із збільшенням газовмісту має місце коалесценція бульбашок. Вміст  $O_2$  в розчинах після абсорбції зростає в межах  $0,130...0,155 \text{ моль/м}^3$  із збільшенням газовмісту.

Результати досліджень і розрахунків хемосорбції  $O_2$  з повітря ХПР показали, що добуток  $\beta_p^{\text{хем}} \cdot F_i$  із збільшенням витрати повітря, як і в процесі абсорбції, зростає добуток  $\beta_p' \cdot F_i$  зріс у  $\sim 1,2$  рази. Однак ступінь хемосорбції  $O_2$  розчином у 5,7...6,6 разів більший ніж під час абсорбції (рис. 8, крива 2), більша і рушійна сила хемосорбції.

Коефіцієнт  $\chi$  залежить від параметрів  $R$  і  $M$ , які у термінах двопливкової моделі хемосорбції мають такий фізичний сенс:  $R$  - відношення швидкості реакції у плівці до швидкості дифузії  $O_2$  через рідинну плівку;  $M$  – відношення швидкостей дифузії через рідинну плівку відновної форми ХОС і  $O_2$ . Розрахунково встановлено, що для швидкої реакції, яка відбувається у плівці,  $M = 9,95$ , а  $R = 6,42$ . Отримані значення  $M \gg R \gg 1$  та  $\chi = 5,14$  вказують на те, що реакція між розчиненим  $O_2$  і відновною формою ХОС є швидкою і закінчується саме у рідинній плівці, а над ХПР, який містить хемосорбований  $H_2S$ , парціальний тиск  $O_2$  дорівнює нулю.

Параметр  $R$  зв'язаний з кінетичними параметрами хемосорбційного процесу (константою швидкості реакції  $k_1$  та порядками реакції за реагентами  $m$  і  $n$ ) за рівнянням (17). Порівнявши значення концентрацій  $O_2$  ( $C_1^* = 0,307$  моль/м<sup>3</sup>) і олігомерів хінгідрону ( $C_2 = 12,5$  моль/м<sup>3</sup> = const), прийнявши  $m = 1$ ,  $n = 1$ , що властиво для подібних хемосорбційних процесів, а також, що реакція відбувається за псевдопершим порядком з константою швидкості  $k_2 = k_1 \cdot C_2$ , одержимо (18)

$$R = \frac{1}{\beta_p} \sqrt{\frac{2}{m+1} \cdot D_1 \cdot k_1 \cdot C_1^{*m-1} \cdot C_2^n}, \quad (17) \quad R = \frac{1}{\beta_p} \sqrt{D_2 \cdot k_2}. \quad (18)$$

Розраховано, що із збільшенням витрати повітря зростає швидкість хемосорбції  $O_2$  (табл. 3), що Так, із збільшенням витрати з  $0,78 \cdot 10^{-6}$  до  $1,56 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с швидкість хемосорбції зросла у 1,33 рази (з  $1,39 \cdot 10^{-2}$  до  $1,85 \cdot 10^{-2}$  моль/(м<sup>3</sup>·с). Швидкість хімічної реакції між хемосорбованим  $O_2$  і відновною формою ХОС у ВАБШ є набагато більшою від швидкості хемосорбції кисню.

Таблиця 3 - Результати розрахунків кінетичних величин реакції між розчиненим киснем та відновною формою ХОС

№ з/п	Витрата повітря, $V_{air} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /с	Швидкість хемосорбції кисню, $\nu_{chem} \cdot 10^3$ , $\nu_{chem} = \Delta N / (\tau \cdot V_s)$ , моль/(м <sup>3</sup> ·с)	Константи швидкості хімічної реакції		Швидкість хімічної реакції, $\nu_r = k_1 \cdot C_1^* \cdot C_2$ , моль/(м <sup>3</sup> ·с)	Відношення $\nu_r / \nu_{chem}$
			$k_1$ , м <sup>3</sup> /(с·моль)	$k_2$ , с <sup>-1</sup>		
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

За бульбашкового режиму хемосорбції, яке спостерігається за витрат повітря нижче  $0,78 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с, та розміру бульбашок 0,002 м співвідношення  $\nu_p / \nu_{chem} \leq 427$ , що однозначно вказує на лімітування процесу опором у рідинній плівці. Це не дає змоги забезпечити потрібну швидкість регенерації і тому ВАБШ як тип масообмінного обладнання для регенерації ХПР не рекомендовано.

Перевірку теоретичних досліджень здійснювали у моделі ГАКД. Встановлено, що найбільший приріст швидкості окиснення хемосорбованого  $H_2S$  спостерігається за збільшення лінійної швидкості кінців диспергаторів від 7,0 до 10,0 м/с (рис. 9). Приблизно таку ж закономірність зауважено щодо збільшення кількості диспергаторів. Однакової швидкості окиснення можна досягти, змінюючи співвідношення лінійної швидкості ( $V_{лін.}$ ) і числа диспергаторів ( $S$ , шт/м). Наприклад, швидкість окиснення хемосорбованого  $H_2S$   $5,3 \cdot 10^{-4}$  кг/с·м<sup>3</sup> досягається за  $V_{лін.} = 12,0$  м/с і  $S = 2$  шт/м або  $V_{лін.} = 10$  м/с і  $S = 4$  шт/м.

Вибір оптимального співвідношення  $V_{лін.}$  і  $S$  може здійснюватись за умовними енергозатратами ( $N$ , кВт·год) на диспергування розчину за час регенерації ( $\tau$ , год)

$$N = 2,13 \cdot 10^{-5} V_{лін.}^{2,6} \cdot S \cdot \tau, \quad (19)$$

Порівняння швидкості окиснення хемосорбованого сірководню і енергозатрат на диспергування розчину показує, що оптимальна лінійна швидкість диспергатора знаходиться в межах 8...10 м/с, а їх кількість 3...4 шт/м.

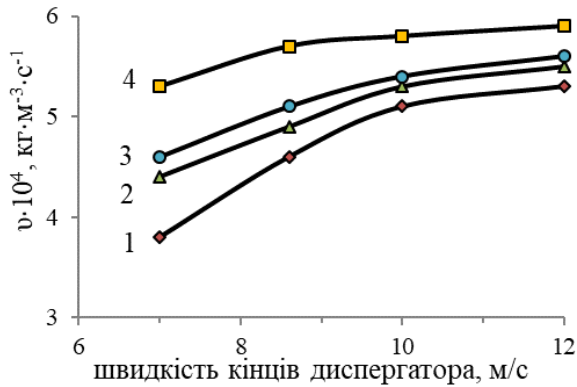


Рисунок 9 – Вплив лінійної швидкості кінців ковша диспергатора ( $V_{\text{лін}}$ , м/с) на швидкість окиснення сірководню ( $v$ ,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ) за різної кількості диспергаторів  $S$ , шт/м : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8.

Із збільшенням інтенсивності диспергування розчину зменшується кількість віддутого сірководню. Вирішальний вплив на цю кількість має кінцева концентрація  $\text{H}_2\text{S}$  у ХПР. За концентрації  $\text{H}_2\text{S}$  в регенованому розчині менше  $0,45 \text{ кг}/\text{м}^3$  концентрація  $\text{H}_2\text{S}$  в газовій фазі не перевищує санітарної норми, а частка віддутого  $\text{H}_2\text{S}$  в газову фазу складає  $0,4 \dots 0,5\%$ .

Швидкість окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  (крива 1, рис. 10) із збільшенням питомої витрати повітря зростає спочатку швидше, а далі сповільнюється. Із збільшенням питомої витрати повітря зростає ступінь віддування  $\text{H}_2\text{S}$  (крива 2, рис. 10). За питомих витрат повітря  $15 \dots 20 \text{ м}^3/\text{кг} \text{H}_2\text{S}$  досягається достатня швидкість регенерації і незначне винесення  $\text{H}_2\text{S}$  із регенератора.

Селективність окиснення  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$  практично не залежить від питомої витрати повітря і дорівнює  $83 \dots 85\%$ . Отже, збільшення селективності окиснення хемосорбованого сірководню до сірки слід досягати зниженням температури регенерації і оптимізацією рН поглинального розчину.

Встановлено залежність (за  $\text{pH} = 8,8 \dots 8,9$ ) часу регенерації ( $\tau$ , с) від початкової і кінцевої ( $C_1$  і  $C_2$ ,  $\text{г}/\text{м}^3$ ) концентрацій  $\text{H}_2\text{S}$  в розчині

$$\tau = 390 \cdot (C_1^{0,15} - C_2^{0,15}) \quad (20)$$

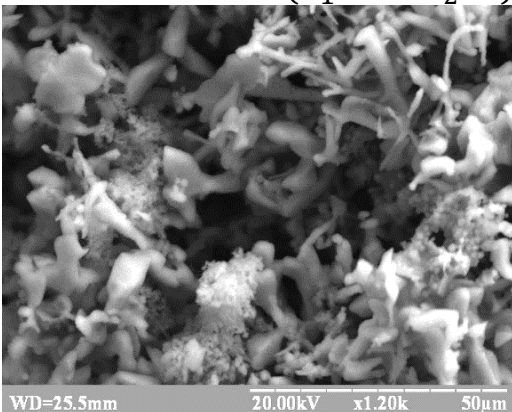


Рисунок 11 - Мікрофотографія (SEM) дрібнодисперсної сірки.

За рахунок очищення газу і окиснення сірководню у поглинальних розчинах під час проведення досліджень накопичувалась сірка. Результати SEM-аналізу (рис. 11) показали, що одержані частинки сірки є високої дисперсності з розміром  $1 \dots 10$  (переважно  $3 \dots 5$ ) мкм. Форма частинок неоднорідна : дендритна, голкоподібна, куляста. Тобто одержану сірку можна застосовувати для виробництва препаратів сільськогосподарського призначення - «Сірка, 80% змочуючий порошок» ТУ 113-04-327-90 чи «Сірка, колоїдна паста» ТУ 113-04-322-90.

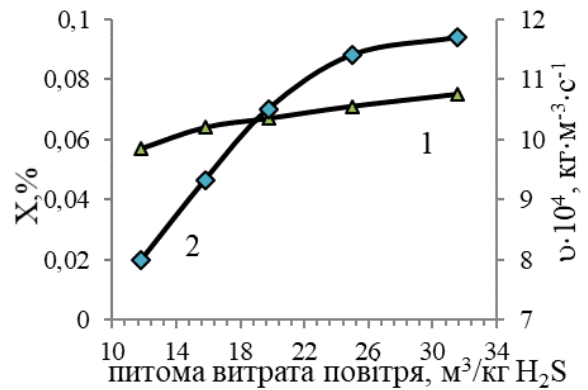


Рисунок 10 – Вплив питомої витрати повітря,  $\text{м}^3/\text{кг} \text{H}_2\text{S}$  на швидкість окиснення  $v$ ,  $(\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})) \cdot 10^4$  (крива 1) і ступінь віддування сірководню  $\alpha_v$ , % (крива 2).

Показано, що добавки вуглеводнів з класу алкенів (1-пентен), алкадієнів (1,3-пентадієн) чи алкінів (2-метилбут-1-ин) не змінювали швидкість окиснення  $\text{H}_2\text{S}$  і ОВП розчину під час його регенерації. Однак ці сполуки є низькокиплячими речовинами (температура кипіння 300...350 К), тому при регенерації ХПР повітрям, переходять в газову фазу і викидаються в атмосферу.

Крім того, деякі вуглеводні, як, наприклад, гас (КО-20) можуть конденсуватись у розчині і сорбуватись одержаною сіркою, що буде ускладнювати її переробку у товарні види. Тому потрібно процеси очищення газів від  $\text{H}_2\text{S}$  організовувати так, щоб виключити конденсацію цих сполук у ХПР на стадії хемосорбції або здійснювати попереднє очищення від них газів.

**У сьомому розділі** наведено результати досліджень, присвячених збільшенню гнучкості хінгдронного методу за рахунок спрямування процесів на одержання наперед заданого продукту – дрібнодисперсної сірки чи тіосульфатного розчину – сировини для одержання полімерної модифікації сірки.

Умови утворення сполук сірки при окисненні  $\text{H}_2\text{S}$  аналізували з використанням діаграм Пурбе. Аналіз діаграм показав, що електрохімічним методом сірку можна одержати анодним окисненням розчиненого  $\text{H}_2\text{S}$  лише в кислому середовищі за потенціалів  $E = \sim 0,1 \dots -0,05\text{В}$  ( $\text{pH} = 1 \dots 4$ ) та  $E = \sim -0,05 \dots 0,15\text{В}$  ( $\text{pH} = 4 \dots 6$ ), а в нейтральному або слабо-лужному середовищі ( $\text{pH} 6 \dots 8,5$ ) за  $E = \sim -0,15 \dots -0,20\text{В}$ .

З метою розробки електрохімічного методу регенерації ХПР розчину здійснено дослідження процесу анодного окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$ . За низьких густин струму до  $17\text{ А/дм}^2$  і часу електролізу до 5 хв у поглинальному розчині ( $\text{pH}_0 = 8,67$ ) з вмістом,  $\text{г/дм}^3$ :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - 195$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 3$ ,  $\text{NaHCO}_3 - 11$  і  $\text{NaHS} \sim 1$  відбувалось зниження вмісту сульфідної і тіосульфатної сірки в розчині та одержання сірки. За інших параметрів в електроліті відбуваються різні хімічні і електрохімічні процеси, які призводять до утворення як сірки, так і  $\text{Na}_2\text{S}$  та  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , які забруднюють ХПР.

Встановлено, що швидкість анодного окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  дорівнює  $0,01 \dots 0,02$  моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , залежить від його концентрації (в межах  $0,5 \dots 1,3\text{ г/дм}^3$ ) в розчині та практично не залежить від вмісту соди ( $5 \dots 15\text{ г/дм}^3$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). За густини струму в умовах досліджень  $15\text{ А/дм}^2$  розрахункова швидкість окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  повинна дорівнювати  $\sim 0,0078$  моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Очевидно, що зростання швидкості спричинене ще і хімічним окисненням сульфідної сірки киснем повітря. Застосування концентрованих за  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $15\text{ г/дм}^3$  і вище) розчинів призводить до зниження селективності окиснення  $\text{H}_2\text{S}$ , очевидно, через високе значення рН. Як відомо, за рН більше 9 сірка диспропорціонує, тому використання розчинів за такого рН для одержання сірки не ефективне. Часткова заміна в розчині  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на  $\text{NaHCO}_3$  дає змогу знизити рН, однак призводить до зниження поглинальної здатності розчину і до деякого збільшення витрат електроенергії на циркуляцію поглинального розчину. Швидкість окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  при цьому залишається на тому ж рівні, що вказує на можливість використання таких содових розчинів для очищення газів від  $\text{H}_2\text{S}$ .

Оптимальний ступінь насичення сірководнем ХПР з вмістом компонентів у еквівалентному співвідношенні  $\text{NaHCO}_3$  до  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  рівному 2...3:1 (загальна лужність  $0,2\text{ екв/дм}^3$ ) повинен складати 90...95%, що відповідає  $\text{pH} = 8 \dots 8,5$ .

Селективність анодного окиснення хемосорбованого сірководню у сірку при цьому дорівнює 88...91 %. За якістю одержана сірка відповідає вимогам ГОСТ 127-76 сорт 9985. За більшого насичення розчинів сірководнем падає рушійна сила абсорбції та можлива часткова його десорбція на стадії регенерації розчину.

У карбонатному (3 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і 11 г/дм<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub>) та карбонатно-хінгідронному (+ 0,5 г/дм<sup>3</sup> хінгідрону) розчинах із зростанням густини струму зростає швидкість окиснення H<sub>2</sub>S і чим вища його початкова концентрація, тим це зростання більше (рис. 12). Швидкість окиснення хемосорбованого H<sub>2</sub>S у карбонатно-хінгідрон-

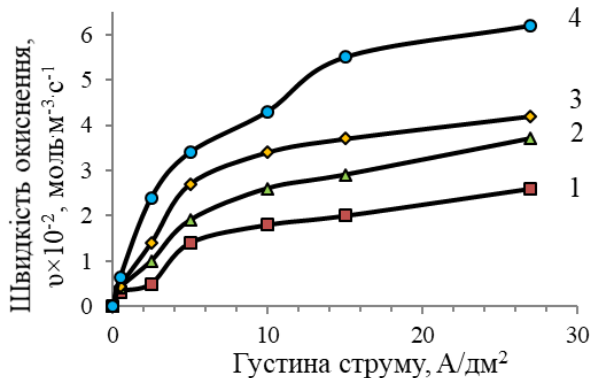


Рисунок 12 - Вплив густини струму на швидкість окиснення хемосорбованого H<sub>2</sub>S за його концентрацій у розчині (г/дм<sup>3</sup>): 1 – 0,36; 2 - 0,72; 3 - 0,92 (содовий); 4 - 1,11 (хінгідронний розчин).

ється сірка, яка є значно світлішою за кольором, конденсується на електродах, стінках електролізера, затискачах тощо. Тому за концентрації H<sub>2</sub>S в розчині 1...2 г/дм<sup>3</sup> раціональне значення густини струму для окиснення 12...15 А/дм<sup>2</sup>.

Збільшення інтенсивності перемішування майже не впливає на швидкість анодного окиснення хемосорбованого H<sub>2</sub>S в електролізері, 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 аноду киснем, що електрохімічно виділявся в процесі. Анодне окиснення H<sub>2</sub>S до S у хінгідронному розчині, порівняно з содовим (за однакових інших умов), відбувається із більшою швидкістю, однак максимальна швидкість анодного окиснення H<sub>2</sub>S → S у карбонатному і карбонатно-хінгідронному поглинальних розчинах досягається за Re = 5500...5600. За Re<sub>ц</sub> вище 5700 селективність анодного окиснення H<sub>2</sub>S → S зменшується. Це можна пояснити зростанням рН, інтенсивною турбулізацією розчину, кращою абсорбцією O<sub>2</sub> з повітря. Крім того, аналіз показав наявність Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в розчині, і не виключена можливість відновлення сірки на катоді.

Результати досліджень впливу концентрації хінгідрону показали, що швидкість окиснення хемосорбованого H<sub>2</sub>S у содовому розчині з вмістом Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5 г/дм<sup>3</sup> за відсутності хінгідрону становить 0,025...0,030 моль/(м<sup>2</sup>·с). У такому ж розчині з вмістом хінгідрону 0,5 г/дм<sup>3</sup> швидкість окиснення є більша у 2...2,3 рази. За подальшого збільшення вмісту в поглинальному розчині як Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до 10 г/дм<sup>3</sup>, так і хінгідрону до 15 г/дм<sup>3</sup> швидкість окиснення хемосорбованого H<sub>2</sub>S зменшується, що

ному розчині за всіх густин струму практично в 2...3 рази вища, ніж у карбонатному, що вказує на каталізуючу дію хінгідрону і його здатність до анодного окиснення.

Густина струму впливає також на якість одержаної сірки. За низьких густин струму (до 2,5 А/дм<sup>2</sup>) утворюється дрібнодисперсна сірка, яка у вигляді маслянистої маси осідає на аноді і його «огортає». За густин струму більших ніж 2,5 А/дм<sup>2</sup>, утворюється сірка більшої кристалічності, яка не сорбується на аноді, а у вигляді пластівців плаває в розчині. За густин струму більших 15 А/дм<sup>2</sup> утворю-

пов'язано із зміною рН розчину та протіканням побічних електрохімічних реакцій. Крім того, як було показано раніше, збільшення концентрації хінгідрону створює додатковий дифузійний опір для окиснення сполук сірки.

Отже при електрохімічній регенерації ХПР відбувається конкурування процесів окиснення як сполук сірки (наприклад,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і  $\text{NaHS}$ ), так і відновних форм ХОС, що стало основою для розробки концепції напівелектрохімічної регенерації ХПР. За нею для хемосорбції сірководню використовують ХПР без вмісту  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Насичений сірководнем розчин після хемосорбції спочатку подають на хімічне окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  електрохімічно регенованим поглинальним розчином (див. р-ня 2), відділяють від розчину одержану сірку, а вже тоді розчин для анодного окиснення відновних форм ХОС подають в електролізер:



Розчин з катодного простору повертають на стадію хемосорбції сірководню.

Здійснювали електроліз хінгідронних розчинів з олігомеризованим і неолігомеризованим хінгідронном (без вмісту сполук сірки), порівнюючи показники процесу до і після електролізу в електролізері без розділення та з розділенням анодного і катодного просторів. Встановлено, що після електролізу продукт набуває більших окисних властивостей, однак для олігомеризованого продукту приріст хінонних (окисних) форм є дещо меншим. Порівняно з безмембранним електролізом, в аноліті мембранного електролізера (з розділенням анодного і катодного простору) досягнуто дещо менші значення рН, що можна пояснити підкислення анодного простору і відсутністю змішування з більш лужним католітом). Крім того, аноліт характеризується вищим (менш від'ємним) ОВП, що, в цілому, сприяє селективному окисненню  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$ .

З метою використання відхідних тіосульфатовмісних розчинів як сировини для одержання полімерної сірки технологією кислотного розкладу здійснено дослідження впливу концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в ХПР та температури на ступінь хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  і коефіцієнт масопередачі. Дослідження здійснювали у моделі барботажного абсорбера з використанням повітряно-сірководневої суміші, тобто одночасного здійснення хемосорбції і регенерації розчину. Змінювали концентрацію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  100...410 кг/м<sup>3</sup> та температуру 290...330 К. З підвищенням температури хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  розчинами з концентрацією  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до 200 кг/м<sup>3</sup> спостерігається деяке збільшення ступеня хемосорбції (X) (рис. 13) і, відповідно, коефіцієнта масопередачі. Так, за підвищення температури в межах 291...313 К ступінь хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  розчином з концентрацією  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  189,1 кг/м<sup>3</sup> зростає від 54,7 до 62,8 %. Однак для розчинів з концентрацією  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  більше 200 кг/м<sup>3</sup> спостерігається максимум X за температури 303...308 К.

Ступінь хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  з підвищенням концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  200 кг/м<sup>3</sup> і більше зменшується за всіх досліджених температур, при чому за вищих - різкіше. Так ступінь хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  при підвищенні концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  від 189,1 до 338,2 кг/м<sup>3</sup> зменшується за температури 291 К від 54,7 до 52,0%, а за температури 308 К – від 62,8 до 53,5%, відповідно.



Такі результати можна пояснити впливом температури і концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  на густина, в'язкість та коефіцієнти дифузії газів ( $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{O}_2$ ) у ХПР.

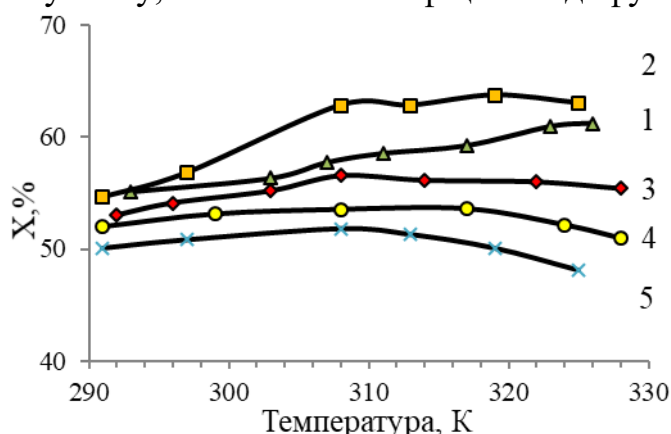


Рисунок 13 - Вплив температури на ступінь хемосорбції сірководню за різної концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{кг/м}^3$ : 1 – 104,7; 2 – 189,1; 3 – 278,8; 4 – 358,2; 5 – 407,1.

Одержані результати дозволяють рекомендувати для хемосорбції сірководню з газів ХПР з вмістом,  $\text{кг/м}^3$ :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 10, хінгідрону – 5,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до 350 за одночасного підвищення температури процесу до 303...308 К. Це призводить до збільшення виходу  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і зменшення виходу дрібнодисперсної сірки в процесі, але дозволить безпосередньо використовувати відпрацьований ХПР як сировину для одержання полімерної сірки кислотним розкладом.

Як було показано вище, рН поглинальних розчинів до хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  дорівнює 8,5...10,2, а під час їх насичення  $\text{H}_2\text{S}$  при очищенні газів - зменшується. Крім того, рН розчину знижується також із збільшенням співвідношення  $\text{NaHCO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Дослідження впливу рН на швидкість окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  та ступінь перетворення  $\text{H}_2\text{S}$  в сірку, яке здійснювали в моделі ГАКД показало (табл. 4), що за рН=10,2...9,5 практично весь хемосорбований  $\text{H}_2\text{S}$  перетворюється у  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і незначна кількість (4...10%) у сірку.

Таблиця 4 - Результати досліджень впливу рН хінгідронного поглинального розчину на кінетику окиснення хемосорбованого сірководню

№	Характеристики розчину					Ступінь перетворення $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$ , %	Час, с	Швидкість окиснення $\text{H}_2\text{S}$ , $W \times 10^4$ , $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$
	до хемосорбції $\text{H}_2\text{S}$			після окиснення				
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{екв/м}^3$	$\text{NaHCO}_3$ , $\text{екв/м}^3$	рН	лужність, $\text{екв/м}^3$	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

Різка збільшення ступеня перетворення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  в сірку спостерігається за рН нижче 9,1. За рН = 8,95 поглинального розчину, що поступає

Було встановлено раніше, що зростання концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  призводить до зменшення коефіцієнтів дифузії обох газів, причому абсолютні значення для кисню є вищими. Однак вплив температури є значиміший. З підвищенням температури густина і в'язкість поглинального розчину зменшуються. При цьому зростають швидкості окиснення  $\text{H}_2\text{S}$  як до сірки, так і до  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , що позитивно вплине на хінонооберт, тобто перехід ХОС з відновної форми в окисну.

на хемосорбцію, ступінь перетворення  $\text{H}_2\text{S}$  у сірку дорівнює  $\approx 90\%$ . З іншого боку, аналіз одержаних результатів показує, що із зниженням рН ХПР від 10,2 до 8,9 швидкість окиснення  $\text{H}_2\text{S}$  спочатку дещо падає, а далі різко зростає. Це зростання відбувається за рахунок збільшення швидкості окиснення  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$ .

Отже, 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  $\text{NaHCO}_3$  порівняно з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  у поглинальному розчині. Для спрямування процесу на одержання  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  варто використовувати ХПР з високим значенням рН.

На підставі результатів досліджень, наведених у розділах 3...7, розроблено ряд технологічних схем очищення безкисневих газів від  $\text{H}_2\text{S}$  та виконана їх техніко-економічна оцінка, які наведені у **восьмому розділі**.

Розроблено 4 варіанти схем, які відрізняються параметрами очищення (наприклад, тиском) та за величиною залишкової концентрації сірководню відповідно до нормативних показників та цільовим продуктом (сірка чи натрію тіосульфат). Відмінність схем полягає у використанні різних апаратів для очищення - абсорбер ГАКД чи барботажний тарілковий абсорбер, одно- чи двостадійного очищення, а також у способі регенерації ХПР - хімічний чи напівелектрохімічний і, відповідно, апаратами для регенерації - ГАКД чи змішувач-окиснювач і електролізер.

Для очищення природного газу Локачинського газового родовища Волинської обл. запропоновано використати одностадійну схему з барботажним абсорбером і хімічною регенерацією поглинального розчину. Використання хінгідронної технології замість існуючої адсорбційної дало б змогу одержувати 42,2 т/рік сірки, а не спалювати разом з природним газом 44,8 т/рік  $\text{H}_2\text{S}$  і, відповідно, викидати в атмосферу 84,3 т/рік  $\text{SO}_2$ , не враховуючи викиди  $\text{CO}_2$ . Тільки реалізація дрібнодисперсної сірки за середньою ціною 200\$ дала б змогу зменшити річні затрати на очищення на 8440 \$.

З використанням 2-ох діючих абсорберів лужного промивання було розроблено схему для очищення піролізного газу від «кислих» ( $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CO}_2$ ) компонентів на олефіновому виробництві ТзОВ "Карпатнафтохім". Це дає змогу запобігти утворенню сульфідно-лужних стоків, які не знаходять застосування і потребують знешкодження. Для регенерації ХПР було запропоновано використовувати хімічний метод з використанням кисню у ГАКД та одержувати дрібнодисперсну сірку, а відхідний тіосульфатний розчин накопичувати і переробляти до полімерної сірки.

На замовлення ПАТ «Сєверодонецький Оргхім» розроблено проект 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  $7 \text{ мг/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$  за його початкового вмісту до 3,0 % об. (витрата газу – 40...45 млн.  $\text{нм}^3/\text{год}$ ; тиск – 0,6...0,8 МПа). У розробленій схемі очищення СНГ (рис. 14) запропоновано двостадійне очищення: на першій стадії – регенованим поглинальним розчином, а на другій - свіжим поглинальним розчином без вмісту  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Виведення частини ХПР з пастою сірки і використання свіжого поглинального розчину для доочищення газу забезпечує також баланс інгредієнтів (вода, хінгідрон,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) у циркуляційному розчині (патент України на винахід №110387).

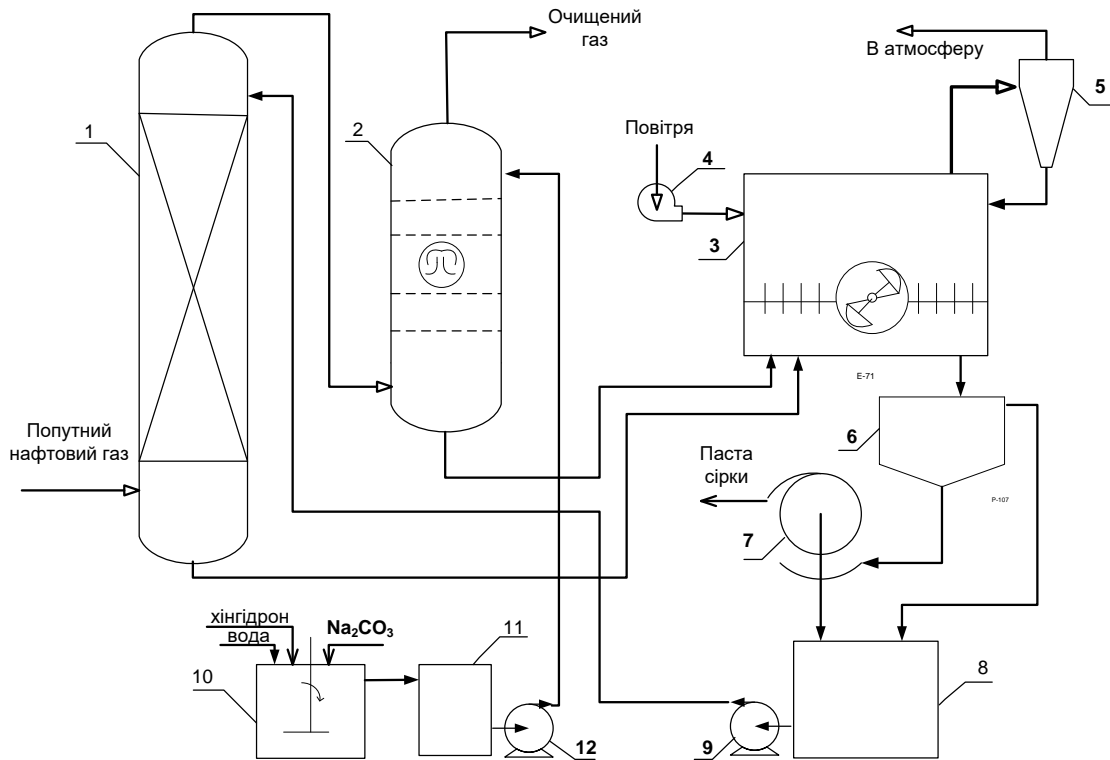


Рисунок 14 - Технологічна схема очищення супутнього нафтового газу від сірководню у 2 стадії.

Супутній нафтовий газ подають на основне очищення від  $H_2S$  в абсорбер з насадкою (1). Абсорбер зрошується регенованим поглинальним розчином з температурою 25...35 °C з концентраціями, кг/м<sup>3</sup>:  $Na_2CO_3$  20;  $Na_2S_2O_3$  350; хінгідрону 5. Відбувається основне очищення газу від  $H_2S$  і досягається ступінь очищення 99,0%. Паливний газ, після очищення в абсорбері (1), подають у тарілковий абсорбер (2). Під час додаткового очищення газу від  $H_2S$  свіжим поглинальним розчином досягається загальний ступінь очищення паливного газу 99,98%.

Свіжий поглинальний розчин з системою ХОС на додаткове очищення паливного газу від сірководню готують у ємностях (10) і (11), а потім подають у кількості, яка необхідна для корегування складу регенованого ХПР. Поглинальні розчини з першого та другого ступенів очищення з абсорберів (1 і 2) подають на регенерацію в абсорбер ГАКД (3). Від регенованого поглинального розчину відділяють сірку послідовно у відстійнику (6) і барабанному вакуум-фільтрі (7). Освітлений розчин з відстійника і фільтрат з вакуум-фільтра із збірника (8) направляють на основне очищення паливного газу від  $H_2S$  в абсорбер (1).

Разом з сіркою (198,14 кг/год), у вигляді пасти, з системи очищення виводиться 0,18 м<sup>3</sup>/год регенованого поглинального розчину, в якому міститься (кг/год):  $Na_2CO_3$  3,51; хінгідрону 0,9;  $Na_2S_2O_3$  54,35. Враховуючи також втрати компонентів на побічні процеси, з свіжим поглинальним розчином для корегування складу регенованого поглинального розчину за компонентами додають (кг/год):  $Na_2CO_3$  76,44 і хінгідрону 1,1. Свіжий поглинальний розчин з таким вмістом компонентів подають в тарілковий абсорбер (2) на додаткове очищення газу від  $H_2S$ .

Розрахунки процесу показали, що витратні коефіцієнти на очищення 1000 м<sup>3</sup> газу від  $H_2S$  за такою двостадійною схемою дорівнюють:  $Na_2CO_3$  14,88 кг, хінгідрону

0,18 кг,  $H_2O$  8,62 кг. При цьому на  $1000\text{ м}^3$  газу за такої концентрації  $H_2S$  можна одержати 38,57 кг дрібнодисперсної сірки.

Для утилізації сірководневмісного газу на коксохімічних підприємствах на замовлення Українського державного науково-дослідного інституту вуглехімічної промисловості (УХІН) було виконано техніко-економічну оцінку застосування хінгидронного методу для очищення регенераційного газу з МЕА-установки на АТ „Алчевськкокс” продуктивністю за газом 2886 кг/год і вмістом  $H_2S$  в газі 50 % мас. Хінгидронну технологію було рекомендовано застосовувати після процесу ціаноочищення газу. 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. Як показали розрахунки, витратні коефіцієнти на 1 т дрібнодисперсної сірки дорівнюють: 144,0 кг  $Na_2CO_3$ , 4,2 кг хінгидрону і  $6\text{ м}^3$  технічної води (у т.ч. для 5 разового промивання одержаної сірки).

Запропонована схема очищення газів з абсорберами ГАКД була запропонована також для очищення газу факельного господарства на Надвірнянському НПЗ (ТзОВ «Нафтохімік Прикарпаття»). Було здійснено випробування хінгидронної технології. Очищення сірководневмісного паливного газу здійснювали у модельному абсорбері ГАКД, виготовленому зі сталі 12Х18Н10Т (внутрішній діаметр 500 мм, довжина 700 мм і абсорбційний об'єм  $0,13\text{ м}^3$ ). У нижній частині абсорбера розміщено вал з трьома двосторонніми 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. Очищення газу від  $H_2S$  і регенерацію ХПР здійснювали по чергово в одному апараті.

За технологічного режиму: витрата газу на очищення –  $50...60\text{ м}^3/\text{год}$ ; концентрація  $H_2S$  в газі – 0,09...0,11%; витрата ХПР –  $0,02...0,03\text{ м}^3/\text{год}$ ; час перебування газу в абсорбері – 8...10 с; лінійна швидкість кінців диспергатора – 10...12 м/с; температура в абсорбері 25...30°C, тиск 0,12 МПа, температура регенерації 40...45°C, витрата повітря на регенерацію  $150\text{ м}^3/\text{год}$  і складу ХПР (г/дм<sup>3</sup>):  $Na_2CO_3$  20,  $NaHCO_3$  10, хінгидрон 5,  $Na_2S_2O_3$  350 було досягнуто такі результати: ступінь очищення газу від  $H_2S$  90...92%, ступінь конверсії  $H_2S \rightarrow S$  85...91%. На основі проведених досліджень дійшли висновку про можливість використання хінгидронного процесу для очищення паливного газу факельного господарства від  $H_2S$ .

На основі листа – звернення від ТзОВ «Нафтохімік Прикарпаття» до ТзОВ «Інститут ГІРХІМПРОМ» (м. Львів) останніми здійснено попередню оцінку вартості вузла очищення вуглеводневого газу установки сповільненого коксування від сірководню хінгидронним методом продуктивністю  $2000\text{ м}^3/\text{год}$ . Техніко-економічний аналіз був виконаний на основі аналогічних розрахунків, які ТзОВ «Інститут ГІРХІМПРОМ» (колишній ВНДПІ “Сірка”) здійснювало раніше для установок очищення вентиляційних газів від сірководню хінгидронним методом у скрубберних камерах з S-/ковшоподібними розбризкувачами у виробництвах природної сірки. Прогнозовані капіталовкладення були оцінені у 17,8 млн грн.

Оскільки біогаз часто використовують як паливо для виробництва електроенергії, то очевидно, що частину цієї енергії можна використати для електрохімічної регенерації ХПР. Схеми з електрохімічною (патент України №50021)

і напівелектрохімічною регенерацією розчину (№112335) збільшують гнучкість і універсальність хінгідронного методу. За рахунок селективного окиснення  $H_2S \rightarrow S$  відпадає стадія накопичення і перероблення відхідних тіосульфатних розчинів. Тому хінгідронний метод з напівелектрохімічною регенерацією розчинів може реалізовуватись, наприклад, у мобільних і блочного типу установках та не ускладнюватись додатковими стадіями переробки відхідних розчинів. Схему з напівелектрохімічною регенерацією ХПР було розроблено для очищення біогазу (12000 м<sup>3</sup>/добу) від  $H_2S$  хінгідронним методом для ТзОВ «Гудвеллі Україна».

У цілому техніко-економічний аналіз розроблених технологій показує, що для очищення природних і технологічних сірководневмісних газів високої продуктивності і/чи високим дебітом за  $H_2S$  варто використовувати концентровані за  $Na_2S_2O_3$  ХПР, а установки методу доповнювати стадіями перероблення відхідних тіосульфатних розчинів із одержанням полімерної сірки. 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 ХПР. У випадку очищення безкисневих газів за тиску до 0,2 МПа варто використовувати для хемосорбції  $H_2S$  абсорбери ГАКД, а за високого тиску - абсорбційні колони тарілкового типу. За високого вмісту у безкисневих газах  $CO_2$  у технологічну схему варто вводити після стадії регенерації додаткову стадію декарбонізації ХПР у абсорбері ГАКД. Зазначені процеси забезпечують високоякісне очищення газових викидів на рівні до 20 мг/м<sup>3</sup>. У разі підвищення вимог до залишкового вмісту  $H_2S$  до рівня 6,7 мг/м<sup>3</sup> варто застосовувати двостадійне очищення з використанням свіжого поглинального розчину на стадії доочищення газів.

## 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 поглинального розчину. Значний вплив на перебіг гетерогенного процесу сорбції  $O_2$  (як і  $H_2S$ ) з газів та утворення  $Na_2S_2O_3$  має тип масообмінного апарату.

3. Для очищення газів безкисневих газів від  $\text{H}_2\text{S}$  рекомендовано використовувати ХПР такого складу ( $\text{г/дм}^3$ ):  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – 200...350,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 10...40, хінгідрон – 5...10 і  $\text{NaHCO}_3$  – 30...10. Фізико-хімічні та окисно-відновні властивості цих розчинів забезпечують високі ефективність масообмінних і окисних процесів на стадіях хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  під час очищення газу та  $\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{S}$ , так і  $\text{O}_2$  диспергуючий абсорбер ГАКД, а для хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  під тиском (згідно з конструктивними вимогами) – барботажний абсорбер.

4. Утворення хінгідронної окисної системи у карбонатних розчинах відбувається через стадію утворення семіхіонних радикалів, олігомеризації хінгідрону за їх участі з утворенням полісеміхіонів та збільшенням полімерного ланцюга. Найбільша окисна і відновна активність ХОС досягається за мольних співвідношень  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : хінгідрон як 1...2:1 за експозиції впродовж 5 діб за доступу повітря. Зі збільшенням концентрації хінгідрону в межах 5...30  $\text{г/дм}^3$  потрібно збільшувати час вистоювання до 5...10 діб для повного зникнення відновних форм ХОС. Присутність  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  у розчинах хінгідрону під час їх експозиції спричинює утворення сульфозаміщених гідрохіонних фрагментів олігомера, який має менший ОВП, що негативно впливає на селективність окиснення  $\text{H}_2\text{S}$  до S.

5. Коефіцієнт фазового розподілу  $\text{H}_2\text{S}$   $m_{\text{рх}}$  різко зростає із збільшенням ступеня насичення ним хінгідронного розчину і зменшується із зростанням концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Для ступеня насичення розчину сірководнем 0,52 % і концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30 і 50  $\text{кг/м}^3$   $m_{\text{рх}}$  дорівнює 6557 і 2420 Па відповідно, а для ступеня насичення 93,53 % і концентрації соди 50  $\text{г/дм}^3$   $m_{\text{рх}} = 2168910$  Па. Одержані залежності стали основою для розробки двохстадійного процесу очищення газів.

6. Математична модель хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  у барботажному режимі встановлює вплив тиску, ступеня насичення розчину сірководнем і концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в розчині на коефіцієнт масопередачі. Швидкість хемосорбції в системі  $\text{H}_2\text{S}$  – ХПР у барботажному режимі лімітується опором з боку як газової, так і рідинної фаз. За низьких ступенів насичення розчину  $\text{H}_2\text{S}$  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 сірководнем і тиску  $P = 0,1$  МПа  $K$  дорівнює  $2,45 \times 10^{-6}$ , а за 100 атм –  $5,85 \times 10^{-6}$  моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ .

7. Експериментальними дослідженнями хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  з безкисневих газів у барботажному режимі показано, що з підвищенням тиску від 0,1 до 5 МПа (у 50 разів) коефіцієнт масопередачі зменшується у  $\sim 2$  рази, а швидкість хемосорбції, через зростання рушійної сили, зростає у  $\sim 24$  рази. Швидкість хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  ХПР збільшується із зростанням тиску пропорційно до  $P^n$  ( $n = 0,82 \dots 0,83$ ), що характерно для «помірнорозчинних» газів.

8. За лінійних швидкостей кінців ковша диспергатора ( $V_{\text{лін}}$ ) понад 12 м/с дифузійний опір з боку рідинної фази у абсорбері ГАКД стає незначним і

вирішальний вплив на кінетику хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  з безкисневих газів має опір з боку газової фази. Найменший опір хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  з боку газової фази досягається за максимальних швидкостей газу в абсорбері 1,8...2,0 м/с. Вуглеводневі компоненти безкисневих газів практично не впливають на процеси хемосорбції газів ХПР, однак можуть конденсуватись у розчині і забруднювати утворену сірку.

9. Розрахунки за математичною моделлю хемосорбції  $\text{O}_2$  в апаратах з суцільним барботажем шаром показують, що опір з боку рідинної фази у  $(1,9...2,7) \cdot 10^3$  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 і закінчується у рідинній плівці. Із збільшенням витрати повітря з  $0,78 \cdot 10^{-6}$  до  $1,56 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с швидкість хемосорбції  $\text{O}_2$  зростає з  $1,39 \cdot 10^{-2}$  до  $1,85 \cdot 10^{-2}$  моль/(м<sup>3</sup>·с), тобто у 1,33 рази. Однак швидкість реакції між хемосорбованим  $\text{O}_2$  і відновною формою ХОС є набагато більшою від швидкості хемосорбції  $\text{O}_2$  ( $v_p/v_{\text{хем}} \leq 427$  за бульбашкового режиму хемосорбції  $d_6 = 2$  мм). Це не дає змоги забезпечити потрібну швидкість регенерації ХПР. Тому абсорбери ВАБШ не рекомендовано для регенерації ХПР киснем повітря.

10. Швидкість окиснення сірководню у 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  $V_{\text{лін}} = 10...12$  м/с і їх кількості  $S = 3...4$  шт/м. Значення витрати повітря, за якого досягається максимальна швидкість окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  і мінімальний ступінь його десорбції, дорівнює 15...20 м<sup>3</sup>/кг  $\text{H}_2\text{S}$ .

11. Селективне окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  з утворенням сірки під час електрохімічної регенерації поглинального розчину досягається за низьких густин струму (до 15...17 А/дм<sup>2</sup>) і тривалості процесу до 5 хв. За вищих густин утворюються побічні продукти (в основному  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), які погіршують сорбційні властивості розчинів. Під час електрохімічної регенерації ХПР мають місце конкуруючі процеси окиснення хемосорбованого  $\text{H}_2\text{S}$  та відновних форм ХОС, що зменшує ефективність регенерації розчину. За відсутності у ХПР сполук сірки під час електрохімічної регенерації розчину вміст окисних форми ХОС зростає на 12...30 %.

12. Зниження ступеня хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  з газів при використанні поглинальних розчинів з вмістом (кг/м<sup>3</sup>):  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 10, хінгідрону – 5 і високою концентрацією  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до 350 можна компенсувати незначним збільшенням температури до 303...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  $\text{H}_2\text{S}$  потрібно підтримувати рН ХПР не вище 8,8...8,9, що забезпечується відносно високою концентрацією  $\text{NaHCO}_3$  порівняно з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

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/м<sup>3</sup>) та за цільовим продуктом очищення (сірка чи натрію тіосульфат).

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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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 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 методику 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 літератури).
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 методику 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 здійснено аналіз джерел інформації, розроблено класифікацію методів).
8. Яворський В.Т., **Слюзар А.В.**, Калимон Я.А. Дослідження впливу інтенсивності диспергування поглинального розчину на хемосорбцію сірководню з неокисневмісних 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, проаналізовано дані, 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 здійснено аналіз інформації, розроблено технологічні схеми).

21. **Slyuzar A. V.**, Mertsallo 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).

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 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, 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, здійснено розрахунки процесу, 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. № u 200911081 ; заявл. 02.11.2009 ; опубл. 25.05.2010, Бюл. № 10. (здобувачем здійснено патентний пошук, 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. № u 201606620 ; заявл. 20.07.2016 ; опубл.12.12.2016, Бюл. № 23. (здобувачем здійснено патентний пошук, 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 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 ІІІ 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 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 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 . *Екологія 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 методику 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 методику 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 методику 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 методику 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 2015 р. 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, 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, 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, здійснено розрахунки).

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).

## АНОТАЦІЯ

**Слюзар А.В.** Теоретичні основи і технології очищення безкисневих газів від сірководню хінгідронним методом. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин». – 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  $\text{H}_2\text{S}$  хінгідронними окисними системами (ХОС) з одержанням сірки.

Досліджено взаємну розчинність інгредієнтів хінгідронного поглинального розчину (ХПР) та їх вплив на фізико-хімічні властивості розчину. Теоретично обґрунтовано вибір масообмінної апаратури для процесів хемосорбції  $\text{H}_2\text{S}$  на стадії очищення газів та  $\text{O}_2$  на стадії регенерації поглинального розчину. Досліджено вплив умов формування ХОС на її окисно-відновні та фізико-хімічні властивості, що дало змогу вдосконалити технологію приготування поглинального розчину для очищення безкисневих газів від  $\text{H}_2\text{S}$ . Вивчено фазову рівновагу в системі  $\text{H}_2\text{S}$  - хінгідронний поглинальний розчин. Досліджено вплив різних факторів на хемосорбцію  $\text{H}_2\text{S}$  з безкисневих газів і  $\text{O}_2$  з повітря ХПР у диспергуючих і барботажних абсорберах. Встановлено вплив вуглеводневих компонентів, які містяться у природних і технологічних газах, на хемосорбцію  $\text{H}_2\text{S}$  та регенерацію ХПР. Досліджено процеси електрохімічної регенерації ХПР. Розроблено варіанти технологічних схем для очищення природних і технологічних газів від  $\text{H}_2\text{S}$  з одержанням дрібнодисперсної

сірки і можливістю комбінування цих технологій з технологією полімерної сірки, що підвищує економічну ефективність хінгідронного процесу знесірчення газів.

*Ключові слова: природні гази, технологічні гази, сірководень, очищення, хемосорбція, поглинальний розчин, хінгідронні окисні системи, хімічна регенерація, кисень повітря, електрохімічна регенерація, дрібнодисперсна сірка.*

## АННОТАЦИЯ

**Слюзар А.В.** Теоретические основы и технологии очистки бескислородных газов от сероводорода хингидронным методом. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ». – Национальный университет «Львовская политехника», Львов, 2021.

В диссертации представлены результаты исследований, направленных на развитие теоретических основ и технологий очистки бескислородных (природных и технологических) газов от  $H_2S$  хингидронными окислительными системами (ХОС) с получением серы.

Исследованы взаимная растворимость ингредиентов хингидронного поглотительного раствора (ХПР) и их влияние физико-химические свойства раствора. Теоретически обоснован выбор массообменной аппаратуры для процессов хемосорбции  $H_2S$  на стадии очистки газов и  $O_2$  на стадии регенерации поглотительного раствора. Исследовано влияние условий формирования ХОС на их окислительно-восстановительные и физико-химические свойства, что позволило усовершенствовать технологию приготовления ХПР для очистки бескислородных газов от  $H_2S$ . Изучено фазовое равновесие в системе  $H_2S$  – ХПР. Исследовано влияние различных факторов на хемосорбцию  $H_2S$  из бескислородных газов и  $O_2$  из воздуха ХПР в диспергирующих и барботажных абсорберах. Установлено влияние углеводородных компонентов, содержащихся в природных и технологических газах, на хемосорбцию  $H_2S$  и регенерацию ХПР. Исследованы процессы электрохимической регенерации ХПР. Разработаны варианты технологических схем для очистки природных и технологических газов от  $H_2S$  с получением тонкодисперсной серы и возможностью комбинирования этих технологий с технологией полимерной серы, что повышает экономическую эффективность хингидронного процесса очистки газов.

*Ключевые слова: природные газы, технологические газы, сероводород, очистка, хемосорбция, поглотительный раствор, хингидронные окислительные системы, химическая регенерация, кислород воздуха, электрохимическая регенерация, тонкодисперсная сера.*

## 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 technological) gases from  $H_2S$  by quinhydrone oxidizing systems (QOS).

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 the current technologies of gas purification often do not provide complete purification of gases from  $H_2S$ , its utilization, are complex, energy-intensive, obsolete, and need improvement. The stages of the quinhydrone method of gas purification from  $H_2S$ , which has experience in industrial applications, but only for the purification of ventilation (oxygen-containing) gases, are analyzed. It is shown that to adapt the method for purification of oxygen-free (natural and technological) gases, it is first necessary to take measures to reduce the negative impact of the oxidation reaction of chemisorbed  $H_2S$  with  $O_2$ , accompanied by  $Na_2S_2O_3$  formation, its accumulation, and subsequent processes of waste thiosulfates.

The mutual solubility and physicochemical properties of the solution at high concentrations of ingredients in quinhydrone absorbing solution (QAS) were studied. On their basis, theoretical calculations were performed and the choice of mass transfer apparatus was substantiated, which most closely corresponds to the physicochemical bases of oxygen-free gas purification. For purification of gases under atmospheric pressure at the stages of chemisorption of  $H_2S$  and  $O_2$ , a horizontal absorber with bucket-shaped dispersants (HABD) is recommended, and for purification under pressure - bubble absorbers. The influence of the conditions of QOS formation on its redox and physicochemical properties has been studied. It is shown that the preparation of QAS based on QOC makes it possible to improve the technology of oxygen-free gases purification from  $H_2S$  and 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 saturation of the solution and decreases with increasing  $Na_2CO_3$  concentration. The equilibrium constant of the  $H_2S$  chemisorption reaction depends on the initial concentration of  $Na_2CO_3$  and is equal to  $0.1 \dots 0.35 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ . These data were used to develop a two-stage gas purification scheme.

Using the criterion equations and the results of phase equilibrium studies, a mathematical model of  $H_2S$  chemisorption from gases by QAS in the bubbling model was developed, which takes into account the influence of gas pressure and saturation of  $H_2S$  solution at different  $Na_2CO_3$  concentrations. The influence of various factors on the chemisorption of  $H_2S$  from oxygen-free gases of QAS in bubbling and mechanical dispersing absorbers has been experimentally investigated. It is established that at low degrees of saturation of  $H_2S$  solution in bubble absorbers the resistance of the system is determined by the resistance from the gas phase. The increase in pressure naturally contributes to the growth of the driving force of the chemisorption process of  $H_2S$  by QAS. The rate of chemisorption increases with increasing pressure in proportion to  $P^n$  ( $n=0.82 \dots 0.83$ ), which is characteristic of systems with "moderately soluble" gas, i.e. those

that are limited by resistance from both gas and liquid phases. The value of the linear velocity of the disperser bucket ends (12 m/s) in the HABD was established, at which the resistance from the gas phase has a decisive influence on the kinetics of H<sub>2</sub>S chemisorption from oxygen-free gases. At the same time, 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 O<sub>2</sub> chemisorption from QAS air 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 two types of absorbers - VABL and HABD is experimentally investigated. It is established that the rate of O<sub>2</sub> chemisorption of QAS in VABL devices increases with increasing airflow. However, the rate of the chemical reaction between chemisorbed O<sub>2</sub> and the reductive form of QOC is much higher (310...430 times) than the rate of O<sub>2</sub> chemisorption. Therefore, this type of mass transfer equipment is not recommended for the regeneration of QAS by air oxygen.

It is shown that the selective oxidation of chemisorbed H<sub>2</sub>S with the formation of fine sulfur during electrochemical regeneration of the absorption solution is achieved at low current densities (up to 15...17 A/dm<sup>2</sup>) and the process duration is up to 5 min. At higher densities, due to the increase in pH, by-products are formed (mainly Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), which impair the sorption properties of QAS. During the electrochemical regeneration of QAS, competing processes of oxidation of chemisorbed H<sub>2</sub>S and reductive forms of QOC take place, which reduces the efficiency of solution regeneration. In the absence of sulfur compounds in QAS during electrochemical regeneration, the concentration of oxidative forms of QOS increases by 12...30%.

It is shown that the decrease in the chemisorption degree of H<sub>2</sub>S when using absorption solutions with a high concentration of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (up to 350 kg/m<sup>3</sup>) can be compensated by a slight increase in temperature up to 303...308K. This will directly use waste solutions as raw materials for polymer sulfur obtaining. 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<sub>3</sub> compared to Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in the absorbing solution.

Variants of technological schemes for purification of natural, associated, coke, pyrolysis, bio, and other gases with the production of fine sulfur and the possibility of combining these technologies with polymeric sulfur technology, which increases the economic efficiency of quinhydrone method gas desulfurization process.

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

Підписано до друку 18.11.21  
Формат 60x84/16. Папір офсетний.  
Друк на різнографі. Зам. №18/11-1  
Ум. друк. арк. 1,8  
Наклад 100 прим.

Видавництво “Галич-Прес”  
Видавець ФОП Король І.В.  
м. Львів, вул. Гнатюка, 17  
Ел. пошта: lvivprint@ukr.net. Тел. 096-59-88-924  
Свідоцтво ДК №5353 від 24.05.2017 р.