

Дата подачі: 24.08.2020
Дата прийняття: 30.09.2020

УДК 66.074.52: 544.34
DOI: 10.15587/1729-4061.2020.214425

Дослідження рівноваги в системі сірководень – хінгідронний поглинальний розчин

А. В. Слюзар, Я. А. Калимон, З. О. Знак, А. Б. Гелеш

Досліджено вплив концентрації натрію карбонату (10, 30 і 50 кг/м³) за одночасної присутності натрію тіосульфату (250 кг/м³) і хінгідрону (5 кг/м³) на коефіцієнт фазового розподілу сірководню у хінгідронному поглинальному розчині. Дослідження здійснювали на лабораторній установці з використанням хімічних методів аналізу рідинної і газової фаз. Встановлено, що коефіцієнт фазового розподілу різко зростає із збільшенням ступеня насичення хінгідронного розчину сірководнем. Водночас, за присутності натрію тіосульфату у хінгідронних поглинальних розчинах, порівняно з карбонатними розчинами тієї ж концентрації, коефіцієнт фазового розподілу зростає. Так, парціальний тиск сірководню над хінгідронним розчином за низьких ступенів насичення сірководнем (до 3 %) є у 5...10 разів більший, ніж над содовим розчином, а за високих (60...80 %) – є практично однаковим. Можна стверджувати, що за високих концентрацій натрію карбонату і ступеня насичення хінгідронного розчину сірководнем вплив натрію тіосульфату на парціальний тиск сірководню зменшується. Запропоновано рівняння впливу концентрації NaHS і початкової концентрації Na₂CO₃ на парціальний тиск H₂S над хінгідронними розчинами. За результатами експериментальних досліджень були розраховані значення константи рівноваги реакції хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином. Для забезпечення високої поглинальної здатності процес хемосорбції сірководню рекомендовано здійснювати розчинами з максимальною концентрацією натрію карбонату 40...50 кг/м³. Наявність баластних компонентів (Na₂S₂O₃, NaHCO₃) незначно знижує сорбційну ємність поглинального розчину. Отримані результати будуть використані для інженерних розрахунків та розроблення технологій очищення паливних газів від сірководню хінгідронним методом

Ключові слова: сірководень, газоочищення, хемосорбція, хінгідронний метод, поглинальний розчин; фазова рівновага

1. Вступ

Очищення газів від сірководню є важливими та необхідними процесами у газовидобувній, нафтопереробній і коксохімічній галузях промисловості [1–3]. Актуальність цих процесів зумовлена також глобальним розвитком і застосуванням технологій біогазу і біометану [4–7] та масообмінної апаратури різних типів для очищення газів [7–9].

Хінгідронний метод очищення газів від сірководню дає змогу ефективно очищувати як кисневмісні (наприклад, вентиляційні), так і безкисневі паливні (природний, попутний нафтовий тощо) газів. Цей метод відносять до рідинно фазних окисних [2–4] і його можна описати такими основними реакціями:



де $\{\text{Q}\}$ і $\{\text{Q}\}\text{H}_2$ – окисна і відновна форма хінгідронного окисника [1], відповідно.

Для поглинання сірководню з газів використовують поглинальний розчин, який містить: воду, натрію карбонат, натрію гідрогенкарбонат, натрію тіосульфат, хінгідронний окисник і розчинений кисень [4, 10]. Натрію гідрогенкарбонат утворюється за реакцією (1), а також у результаті взаємодії Na_2CO_3 із вуглекислим газом, який часто є компонентом паливних газів



Розчинений кисень може міститись у поглинальному розчині після стадії його регенерації киснем повітря за реакцією (3). Кисень у розчині спричиняє також побічну реакцію утворення натрію тіосульфату



Натрію тіосульфат, як і інші сполуки, накопичуються у поглинальному розчині та впливають на його сорбційні властивості [2, 4]. У поглинальному розчині допускають вміст $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ не більше 200...250 кг/м³ [2, 4, 10].

Реакції (1)–(3) під час очищення кисневмісних газів від сірководню відбуваються одночасно і в одному апараті. Цьому сприяють високі швидкості окиснення хемосорбованого сірководню хінгідронним окисником і регенерації його киснем повітрям [5] та використання високоінтенсивного масообмінного апарату – абсорбера ГАКД [11]. У випадку очищення кисневмісних газів рівноважний розподіл сірководню у поглинальному розчині не має суттєвого значення, оскільки, за рахунок швидкого перебігу реакцій (2) і (3), концентрація хемосорбованого сірководню у хінгідронному розчині є незначною. Це також не вимагає застосування високих (більше 10 кг/м³) концентрацій Na_2CO_3 у розчині.

Під час очищення безкисневих газів взаємодію за рівнянням (1) необхідно здійснювати в абсорбері, а реакції за рівняннями (2) і (3) – у регенераторі розчину. У такому випадку рівноважний розподіл сірководню у поглинальному розчині має визначальний вплив на ступінь очищення газів в абсорбері. За середнього вмісту хінгідронного окисника у поглинальному розчині 5 кг/м³, концентрація хемосорбованого сірководню у розчині є значною [10].

Для досягнення високої ефективності очищення безкисневих газів від сірководню хінгідронним методом і розрахунку основного технологічного обладнання цих процесів необхідно володіти даними про рівноважний розподіл сірководню у хінгідронному поглинальному розчині. Крім того, потрібно забезпечувати високу сорбційну ємність цього розчину щодо сірководню, щоб зменшити об'єми циркуляційних потоків в очисній системі [2, 4].

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Дослідженню рівноважних концентрацій сірководню у системах газ – рідина з використанням як фізичних розчинників так і розчинів, в яких відбуваються хемосорбційні процеси, присвячено багато робіт.

У роботі [12] представлено дані рівноваги пара – рідина для бінарної системи $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ в діапазоні температур 298...338 К для тиску до 4 МПа. Дослідження були спрямовані на вирішення питань, що пов'язані з утворення конденсованої води, для зменшення ризику утворення гідратів, утворення льоду, корозії та проблем двофазового потоку в установках для очищення сірководеньвмісних газів, що насичені водяною парою. У роботі [13] було запропоновано рівняння стану (фазової рівноваги) для системи $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ у водному розчині NaCl . Фазова поведінка кислих газів CO_2 і H_2S у розсольних системах має важливе значення для геологічного зберігання парникових газів, викиду кислих газів та підвищення видобутку нафти [14]. З подібною метою були здійснені дослідження розчинності сірководню у водних розчинах одинарних солей сульфату натрію, сульфату амонію, хлориду натрію та хлориду амонію за температур від 313 до 393 К та загального тиску до 10 МПа [15]. Вказано, що за високих концентрацій сірководню спостерігається друга рідинна фаза, збагачена сірководнем, як і в безсольових системах. Вищеописані процеси, як і розчинення H_2S у деяких карбонатних розчинниках (пропіленкарбонаті, диметилкарбонаті та ін.) [16] відбуваються за механізмом фізичного розчинення.

У промислових умовах для видалення кислих газів з газових потоків часто використовують хемосорбційні процеси. Ці процеси пов'язані із взаємодією газу, що розчиняється, з активним компонентом поглинального розчину [17]. У роботі [18] описано рівноваги в системі кислі газів–вода–алканоламіни з використанням термодинамічних розрахунків та врахуванням іонних нерівноважних хімічних реакцій та процесів масо- та теплопередачі. Також, вже за допомогою експериментальних досліджень, було вивчено поглинання сірководню різними водними і неводними розчини амінів (моноетиленгліколь, триетиленгліколь та ін.) [19, 20].

Ґрунтовні дослідження умов рівноваги в системі сірководень – карбонатний поглинальний розчин здійснено під час розробки і вдосконалення вакуум карбонатного методу очищення коксового газу від сірководню. У стані рівноваги між парціальним тиском сірководню в газовій фазі та його концентрацією у рідинній фазі встановлюється певне співвідношення, яке характеризують коефіцієнтом фазового розподілу m (константою фазової рівноваги). Ця величина рівна відношенню концентрації сірководню в газовій фазі до концентрації його

в рідинній фазі. Тобто коефіцієнт фазового розподілу m_{px} , Па можна розрахувати за рівнянням

$$m_{px} = \frac{p^*}{x}, \quad (6)$$

де x – концентрація сірководню у рідинній фазі, мольні частки; p^* – рівноважний парціальний тиск сірководню над розчином, Па.

Коефіцієнт фазового розподілу залежить від тиску, температури і складу розчину. Основним чинником впливу на нього є температура, з підвищенням якої коефіцієнт фазового розподілу зростає. Так для системи $H_2S - H_2O$ коефіцієнт фазового розподілу $m_{px}(H_2O)$ за $20\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $490 \cdot 10^2$, за $30\text{ }^\circ\text{C}$ – $617 \cdot 10^2$, а за $40\text{ }^\circ\text{C}$ – $755 \cdot 10^2$ кПа [21]. Вищевказана залежність справджується для газів за їх парціального тиску менше 0.1 МПа, оскільки m_{px} незначно залежить від загального тиску, якщо він ≤ 0.5 МПа [21].

Коефіцієнт фазового розподілу в розчинах електролітів через присутність додаткових речовин, які не взаємодіють з газом, що розчиняється, переважно зростає. Водночас при взаємодії цього газу з компонентами поглинального розчину парціальний тиск газу зменшується, а розчинність – збільшується, тобто m – зменшується [21].

У системі сірководень – содовий поглинальний розчин відбувається реакція хемосорбції сірководню розчином за рівнянням (1). Рівновага цієї реакції визначається константою рівноваги K

$$K = \frac{[HS^-] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}] \cdot [H_2S]}. \quad (7)$$

Як відомо, константа рівноваги залежить від природи реагуючих речовин та температури і не залежить від концентрації реагуючих речовин, а точніше їх активностей. Останнє вірне для не високих концентрацій реагуючих речовин [21].

У роботі [22] було детально досліджено рівновагу в системі $H_2S - Na_2CO_3 - NaHCO_3 - NaHS - H_2O$. Залежність парціального тиску сірководню (p , мм рт.ст.) над содовим розчином ($1N\ Na_2CO_3$) в інтервалі температур (t) $20 \dots 60\text{ }^\circ\text{C}$ було описано рівнянням

$$p = 5.4 \cdot (t + 48) \cdot C^{3.04}, \quad (8)$$

де C – концентрація сірководню в розчині, моль/дм³.

Була визначена константа рівноваги для реакції хемосорбції сірководню карбонатним розчином за рівнянням (1) і виведено рівняння для розрахунку її зміни за різних температур (T, K) [22]

$$\lg K = \frac{2500}{4.57 \cdot T} - 3.16. \quad (9)$$

Для системи сірководень – натрію карбонат було розраховано константу рівноваги за рівнянням ізотерми, яка за температури 298 К дорівнює 324, а за 333 К – 208 моль/(л·атм) [22]. Показано, що результати розрахунків за двома способами є адекватними і для цієї системи з підвищенням температури константа рівноваги K зменшується.

Однак емпіричні закономірності системи сірководень – натрію карбонат описують лише часткові рівноважні системи. Для практичних цілей за наявності інших компонентів у хінгідронному розчині їх не завжди можна застосовувати. Розроблені методики розрахунку впливу баластних компонентів (іонної сили цих розчинів) на зміну коефіцієнта розподілу [21], однак за високих концентрацій компонентів у розчинах такі розрахунки стають не адекватними.

Тому для дослідження рівноважного розподілу компонентів у багатокомпонентних системах газ – рідина часто здійснюють експериментальні дослідження. Саме такий підхід використаний у роботах [23–26], де досліджено рівноважні концентрації сірководню в карбонатних розчинах за наявності баластних речовин (NaCNS , NaHCO_3 , NaCl тощо). Дослідження рівноваги у вакуум-карбонатних методах очищення газів від сірководню показали, що за наявності баластних солей (NaCNS , NaHCO_3) у поглинальних розчинах, порівняно з чистими содовими розчинами, парціальний тиск сірководню над ними збільшується [24, 25].

У роботі [26] здійснено дослідження і проведено розрахунки фазової рівноваги для системи коксовий газ – содовий поглинальний розчин. З використанням значень константи рівноваги реакції (1) і матеріального балансу абсорбера розраховані значення рівноважного тиску сірководню по висоті абсорбера для газу, що містив, г/м^3 : 18 H_2S , 42 CO_2 і 1.5 HCN . На основі розрахунків було запропоновано рівняння

$$p = 12.3 \cdot C_{\text{H}_2\text{S}} + 17 \cdot (t + 48) \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}^{3.04}, \quad (10)$$

яке за температури 308 К дало збіжні результати з значеннями, розрахованими за рівнянням для константи рівноваги K . Як вказують автори [26], для дослідження впливу концентрації баластних солей на рівновагу необхідно враховувати значення константи рівноваги основної реакції за різних складів поглинального розчину вверху і внизу колони, тобто ступінь насичення сірководнем поглинального розчину.

Очевидно, що у хінгідронному поглинальному розчині буде відбуватись вплив баластних речовин на рівноважний розподіл сірководню. В абсорбційній колоні буде відбуватись сорбція сірководню хінгідронним поглинальним розчином за рівняннями (1) і частково – взаємодія за рівнянням (2), що впливатиме на рівновагу процесу. Відсутність даних про рівноважний розподіл сірководню та константу рівноваги реакції хемосорбції сірководню у хінгідронних погли-

нальних розчинах вказує на доцільність здійснення експериментальних досліджень для їх визначення.

3. Мета та задачі дослідження

Метою дослідження є визначення коефіцієнта фазового розподілу сірководню у хінгідронних поглинальних розчинах та константи рівноваги реакції хемосорбції H_2S . Це дасть можливість використати одержані дані для інженерних розрахунків масообмінної апаратури і розроблення технологій очищення паливних (безкисневих газів) від сірководню хінгідронним методом.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- експериментально визначити парціальний тиск сірководню і розрахувати значення коефіцієнта фазової рівноваги останнього у хінгідронних поглинальних розчинами залежно від ступеня їх насичення сірководнем;
- вивести математичну залежність парціального тиску сірководню над хінгідронними розчинами від вмісту його в розчині і початкової концентрації натрію карбонату;
- за результатами експериментальних досліджень розрахувати значення константи рівноваги реакції хемосорбції сірководню хінгідронними поглинальними розчинами і інтерпретувати ці дані з точки зору сорбційної ємності розчину.

4. Матеріали та методи досліджень парціального тиску сірководню над хінгідронними поглинальними розчинами

Вивчення рівноважних концентрацій сірководню в системі хінгідронний поглинальний розчин – сірководень – інертний газ (азот) здійснювали статичним методом на лабораторній установці, схема якої наведена на рис. 1.

Установка для досліджень рівноваги сорбції складалась із вузлів приготування азото-сірководневої газової суміші, насичення сірководнем поглинального розчину та відбору проб газу та рідини для аналізу.

Насичення поглинального розчину сірководнем здійснювали у системі з двох конічних колб (10) і (13), обладнаних барботерами та верхніми і нижніми штуцерами. Одна з колб була розміщена стаціонарно (рис. 1, колба 10), а іншу можна було встановлювати вище або нижче стаціонарної. Спочатку заливали хінгідронний поглинальний розчин у верхню колбу. Після цього колби герметично закривали і з'єднували між собою шлангами, як показано на рисунку. Потім через них продували азот з балона 9 для витіснення повітря.

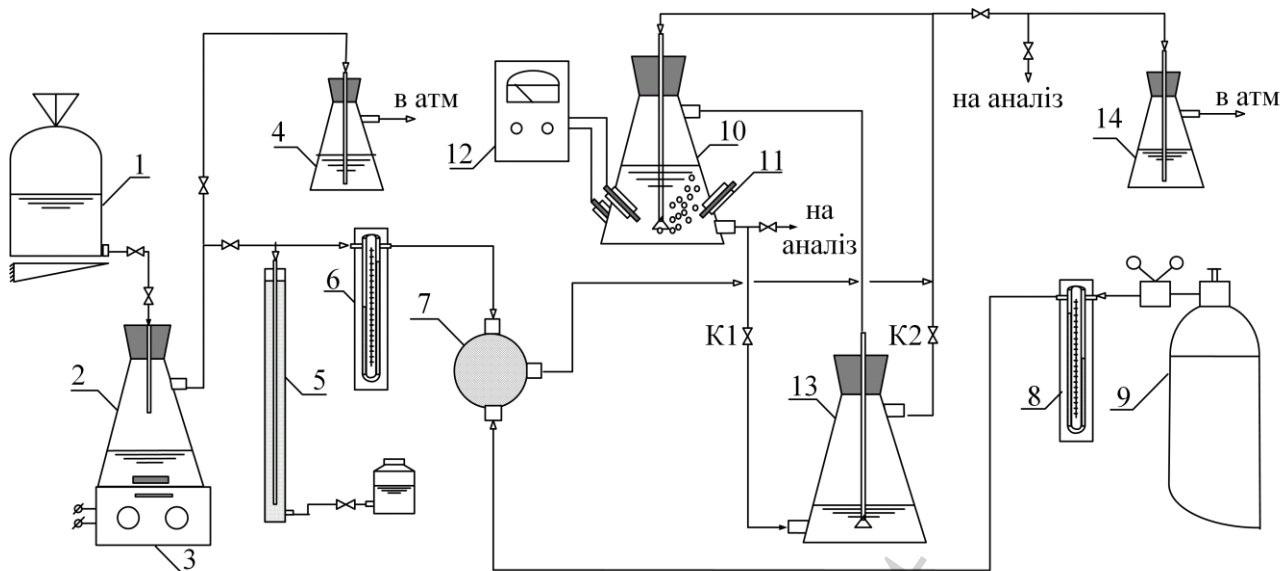


Рис. 1. Схема лабораторної установки: 1 – напірна ємність з сульфатною кислотою; 2 – колба з розчином натрію сульфїду; 3 – магнітна мішалка; 4, 14 – санітарні ємності з підкисленим розчином KMnO_4 ; 5 – моностат; 6, 8 – реометри; 7 – змішувач; 9 – балон з N_2 ; 10, 13 – колби з поглинальним розчином;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

Через поглинальний розчин у верхній колбі пропускали певну кількість сірководню, яку контролювали реометром та часом сорбції газової суміші. Далі здійснювали маніпуляції з колбами. Відкривали крани (K1) та (K2) і розчин із верхньої колби переливався у нижню. У вивільнений об'єм цієї колби заходив газ з нижньої колби, який при цьому барботував через поглинальний розчин, що залишався у верхній. Після того, як розчин перетік з верхньої колби у нижню, останню піднімали і повторювали вищевказані дії до тих пір, поки не стабілізувалося значення рН розчину. Після декількох контрольних «промивань» газу відбирали проби газової і рідинної фаз для аналізу на вміст сірководню. Відбір газової фази на аналіз здійснювали з нижньої колби, а верхню, під час того, дозаповнювали азотом. Під час кожного відбору проб кількість сірководню в системі зменшувалась, що давало змогу ще декілька разів визначати рівноважні концентрації сірководню без заміни рідинної фази.

Дослідження рівноважних концентрацій сірководню над хінгїдронними поглинальними розчинами виконували за початкових концентрацій Na_2CO_3 10, 30 і 50 кг/м^3 (94.34, 283.0 і 471.7 моль/м^3 , відповідно). Решту параметрів були постійними: температура – 298 К, вміст у розчині, кг/м^3 : хінгїдрону – 5; натрію тіосульфату – 250.

Сірководень одержували шляхом дозування 20 % розчину сульфатної кислоти в ~ 10 % розчин натрію сульфїду. Хінгїдронні поглинальні розчини готували розчиненням відповідних кількостей натрію карбонату і хінгїдрону (мольне співвідношення 2:1) у дистильованій воді. Вистоювали одержані розчини 7 діб за доступу повітря і періодичного перемішування [10]. Після цього у розчин добавляли інші компоненти для досягнення відповідних концентрацій. Всі реа-

ктиви були класифікації «хч». Аналіз газової і рідинної фаз здійснювали йодометричним та хроматографічним методами [27].

Концентрацію H_2S у розчині (х, мольні частки), розраховували як відношення кількості H_2S (моль) до кількості H_2O (моль) у хінгідронному поглинальному розчині (тобто не враховували вміст натрію карбонату, хінгідрону і натрію тіосульфату у розчині). Ступінь насичення розчину (α , %) розраховували, як відношення кількості $NaHS$ (моль) у розчині до початкової кількості Na_2CO_3 (моль). За значенням концентрації H_2S в газовій фазі розраховували його рівноважний парціальний тиск над хінгідронними розчинами (p^* , Па). Для розрахунку парціального тиску сірководню над карбонатними розчинами користувались значеннями константи рівноваги, згідно з [22]. Константу рівноваги K розраховували за рівнянням (7).

5. Результати досліджень рівноважного розподілу сірководню у хінгідронних поглинальних розчинах

5.1. Визначення парціального тиску сірководню у хінгідронних поглинальних розчинах

Залежності рівноважного вмісту сірководню над хінгідронними розчинами від ступеня насичення розчину H_2S та концентрації Na_2CO_3 в розчині представлені в табл. 1.

Аналіз одержаних результатів показує, що, як і очікувалось, із збільшенням ступеня насичення хінгідронного поглинального розчину сірководнем (табл. 1, графа 4) рівноважний парціальний тиск сірководню зростає (табл. 1, графа 5). Для дуже низьких ступенів насичення поглинального розчину сірководнем (0.2...1.0 %) рівноважний парціальний тиск H_2S над розчином не перевищує 0.2...0.3 Па. Це дає змогу очищати гази від сірководню хінгідронними розчинами до досягнення санітарної норми (20 мг/м³ або $p^*=1.33$ Па) навіть за атмосферного тиску. З підвищенням тиску газу парціальний тиск сірководню у ньому пропорційно зростатиме, що буде збільшувати рушійну силу хемосорбції.

5.2. Математичний опис результатів досліджень

Залежність парціального тиску H_2S від його вмісту та початкової концентрації натрію карбонату у досліджуваних хінгідронних розчинах за 298 К в логарифмічних координатах добре описується лінійною залежністю (рис. 2). Для зручності використання, результати розрахунків математично обробили, використовуючи метод найменших квадратів з апроксимацією значень лінійною та степеневою функціями, та вивели математичну залежність (11). Рівняння (11) з високою вірогідністю апроксимації ($R^2 \geq 0.98$) описує залежність рівноважного парціального тиску H_2S від концентрації $NaHS$ та початкової концентрації Na_2CO_3 в межах 80 до 500 моль/м³ для хінгідронних поглинальних розчинів з ступенем насичення сірководнем 2...87 %.

$$\lg p^* = 1.51 \cdot \lg \left(\frac{C_{NaHS}}{C_{Na_2CO_3(поч.)} - C_{NaHS}} \right) + 1.71 \cdot C_{Na_2CO_3(поч.)}^{0.8}, \quad (11)$$

де p^* – парціальний тиск H_2S , Па; C_{NaHS} – концентрація розчиненого сірководню, моль/м³; $C_{Na_2CO_3(поч.)}$ – початкова концентрація натрію карбонату, моль/м³.

Таблиця 1

Результати досліджень і розрахунків фазової рівноваги

Концентрація в розчині, C , моль/м ³		Моль-на частка H_2S в розчині, $x \cdot 10^3$	Ступінь насичення розчину H_2S , α , %	Рівноважний парціальний тиск H_2S p^* , Па над розчинами:		Коефіцієнт фазового розподілу, m_{px} , Па	Відношення $\frac{m_{px}(H_2O)}{m_{px}}$	Константа рівноваги, K , $\frac{\text{моль}}{\text{Па} \cdot \text{м}^3}$
Na_2CO_3	$NaHS$			хінгідронним	содовим [5]			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C(Na_2CO_3)$ поч.=10 кг/м ³								
94.34	0	0	0	0	–	–	–	–
92.87	1.47	0.03	1.56	0.3	0.065	10000	4900	0.078
91.40	2.94	0.06	3.12	1.3	0.26	21667	2262	0.073
76.69	17.65	0.36	18.70	35,0	11.28	97222	504.0	0.116
55.22	39.12	0.80	41.46	295	77.0	368750	133.9	0.094
35.52	58.22	1.21	62.34	1013	270.6	844167	58.0	0.094
26.10	68.24	1.40	72.33	1593	495.5	1134860	43.2	0.102
16.10	78.24	1.61	82.90	2466	1056	1531677	32.0	0.112
8.16	86.18	1.77	91.35	4345	2527	2454802	20.0	0.154
$C(Na_2CO_3)$ поч.=30 кг/м ³								
283.00	0	0	0	0	–	–	–	–
281.53	1.47	0.03	0.52	0.2	0.02	6557	7472	0.038
224.18	58.82	1.22	20.78	94,0	42.9	77049	635.9	0.164
165.35	117.65	2.44	41.57	409	232.5	167622	292.3	0.205
106.53	176.47	3.66	62.36	1332	812.0	363934	134.6	0.219
77.12	205.88	4.28	72.75	2000	1527	467289	104.9	0.275
47.70	235.30	4.88	83.14	4662	3224	955327	51.3	0.249
18.30	264.70	5.49	93.53	11330	10639	2063752	23.7	0.338
$C(Na_2CO_3)$ поч.=50 кг/м ³								
471.70	0	0	0	0	–	–	–	–
468.76	2.94	0.06	0.70	0.2	0.05	3257	15043	0.092
412.88	58.82	1.23	12.47	27.4	23.28	22312	2196	0.306
354.05	117.65	2.46	24.94	154	108.6	62678	782.0	0.254
236.40	235.29	4.91	49.90	666	650.5	135558	361.5	0.352
177.58	294.12	6.14	62.35	1332	1353	216867	225.9	0.366
118.76	352.94	7.37	74.82	3330	2913	451831	108.4	0.315
59.94	411.76	8.60	87.29	11330	7858	1317441	37.2	0.250
30.52	441.18	9.21	93.53	19980	17715	2168910	22.6	0.319

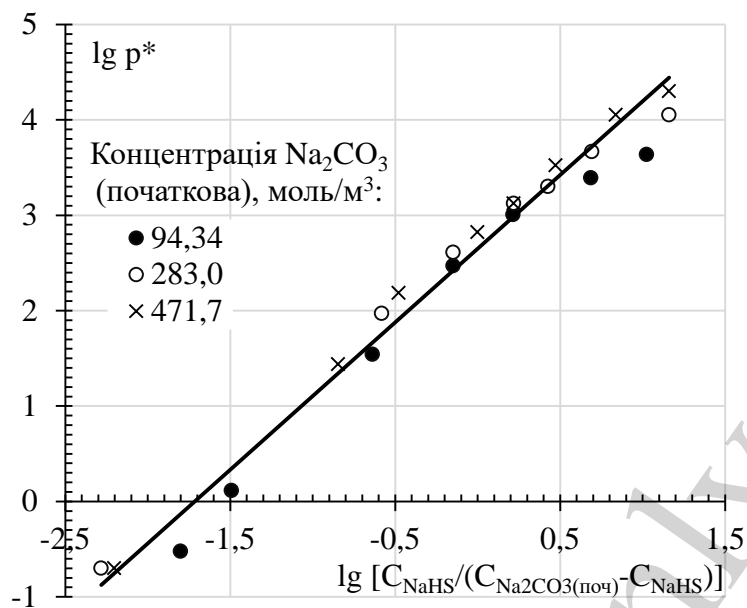


Рис. 2. Логарифмічна залежність парціального тиску H_2S від рівноважної концентрації $NaHS$ та початкової концентрації Na_2CO_3 для хінгідронних поглинальних розчинів

5. 3. Розрахунок константи рівноваги реакції хемосорбції сірководню хінгідронними поглинальними розчинами.

Коефіцієнт фазового розподілу і константа рівноваги хімічної реакції (1) є одними з важливих чинників впливу на кінетику хемосорбції сірководню хінгідронними поглинальними розчинами. Як показують результати досліджень, коефіцієнт фазового розподілу сірководню (табл. 1, графа 7) різко зростає із збільшенням ступеня насичення ним хінгідронного розчину і зменшується із зростанням концентрації натрію карбонату у розчині. Так, для ступеня насичення поглинального розчину сірководнем 0.52 % і концентрації Na_2CO_3 30 кг/м³ $m_{рх}=6557$ Па, для такого ж ступеня насичення розчину і концентрації соди 50 кг/м³ $m_{рх}=2420$ Па, а для ступеня насичення 93.53 % і концентрації соди 50 г/дм³ $m_{рх}=2168910$ Па.

За експериментальними даними було здійснено розрахунки значень константи рівноваги реакції (1). Для хінгідронного розчину залежно від ступеня його насичення сірководнем і початкової концентрації натрію карбонату спостерігається коливання цих значень. Так, константа рівноваги із збільшенням ступеня насичення розчину сірководнем від ~1 % до ~82 % зростає у 1,5...5 разів, а із збільшенням концентрації натрію карбонату у поглинальному розчині від 10 до 50 кг/м³ K зростає у ~1,5 рази.

6. Обговорення результатів досліджень рівноваги в системі сірководень – хінгідронні поглинальні розчини

Співставлення значень рівноважного парціального тиску H_2S над хінгідронним (табл. 1, графа 5) і содовим розчинами однакової концентрації за Na_2CO_3 (табл. 1, графа 6) [22] показує, що над хінгідронним розчином він є більшим. За низьких ступенів насичення сірководнем (до 3 %) парціальний тиск H_2S над хінгі-

дронним розчином є у 5...10 разів більший, ніж над содовим розчином, а за високих ступенів (60...80 %) – є більшим тільки у 2...3 рази за початкової концентрації Na_2CO_3 94.34 моль/м³ (10 кг/м³) і майже однаковим за початкової концентрації Na_2CO_3 471.7 моль/м³ (50 кг/м³) у розчині. Тобто за високих концентрації натрію карбонату і ступеня насичення хінгідронного розчину сірководнем вплив вмісту натрію тіосульфату на парціальний тиск сірководню зменшується.

Подібні залежності були одержані в роботі [24]. За наявності баластних солей у поглинальному розчині концентрацією 150...170 кг/м³ NaCNS тиск H_2S над поглинальним розчином, порівняно з чистим содовим розчином збільшувався у 2.7...4 рази. Однак чим більша концентрація сірководню в розчині, тим концентрація NaCNS менше впливала.

Очевидно, що одержані результати впливу на коефіцієнт рівноважного розподілу сірководню пов'язані із зміною іонної сили розчинів [23, 24] з ростом концентрацій компонентів у хінгідронному розчині.

У графі 8 табл. 1 подані відношення коефіцієнта фазового розподілу сірководню у воді $m_{\text{рх}}(\text{H}_2\text{O})$ за 298 К [21] до розрахованих нами коефіцієнтів розподілу сірководню у хінгідронних розчинах $m_{\text{рх}}$. Це відношення приймає значення від 5000...15000 для низьких ступенів насичення α і до ~20 для високих α (91...99 %). Отже, це однозначно вказує на вплив ступеня насичення розчину сірководнем і необхідність застосування більш складних інженерних розрахунків, ніж рекомендується [21].

Якщо проаналізувати роботу абсорбційних колон у технологіях очищення газів від сірководню, то поглинальні розчини з низьким ступенем насичення їх сірководнем є присутні на останніх ступенях хемосорбції газів (у верху колони). Враховуючи, що парціальний тиск сірководню над карбонатними розчинами з вмістом баластних компонентів є більшим ніж над безбаластними карбонатними розчинами, то у таких розчинах (з баластними компонентами) винесення (проскок) H_2S є більш ймовірним.

Очевидно саме тому, для зниження впливу баластних солей на очищення коксового газу вакуум-карбонатним методом запропоновано двостадійну схему, де на I стадії здійснюють грубе, а на II – тонке очищення. На стадії тонкого очищення рекомендують знижувати концентрацію баластних солей від 250 до 50 кг/м³ і тоді рівноважна концентрація сірководню над розчином зменшується у 4 рази, а розчинність соди збільшується у 2 рази [25].

Було здійснено розрахунки процесу очищення природного газу Локачинського газового родовища (Волинська область, Україна) за таких вихідних даних: витрата газу 78000 м³/добу, початковий вміст сірководню 1.6 г/м³. Для досягнення регламентованого залишкового вмісту сірководню в газі 7 мг/м³ потрібно здійснити процес очищення цього газу з ефективністю 99.56 %. Для забезпечення такого глибокого очищення газу нами розроблено технологію двостадійного очищення газу хінгідронним методом [28]. Як відомо, у циклічних рідинно фазних окисних процесах очищення газів від сірководню частину розчину потрібно виводити з циклу для запобігання накопиченню баластних компонентів і замінити на свіжий (без баластних компонентів) [1–3]. Тому згідно розробленої технології основне очищення газу від сірководню рекомендовано здійснювати регенованим погли-

нальним розчином, а доочищення – свіжим розчином, водночас забезпечуючи баланс компонентів у розчині. Є очевидним, що на стадію хемосорбції сірководню необхідно подавати поглинальний розчин після глибокої його регенерації.

Збільшення розрахункових значень константи рівноваги реакції (1) (табл. 1, графа 9) із зростанням ступеня насичення розчину сірководнем і початкової концентрації натрію карбонату, очевидно, можна пояснити падінням активностей реагуючих речовин із ростом їх концентрацій.

Аналіз результатів досліджень вказує також на те, що для забезпечення високої поглинальної здатності розчину процес хемосорбції сірководню слід здійснювати хінгідронним розчином з максимальною кількістю натрію карбонату (40...50 кг/м³). Збільшення тиску газу сприятиме зсувенню рівноваги реакції вправо. Наявність у розчині інших (баластних) компонентів – Na₂S₂O₃, NaHCO₃, дещо знижуватиме сорбційну ємність такого поглинального розчину, впливаючи на зміщення рівноваги реакції (1) вліво. При цьому будуть зростати також такі фізико-хімічні показники поглинального розчину як в'язкість і густина, а вони негативно впливають на швидкість хемосорбції сірководню. Крім того, вміст лужних компонентів впливає і на регенерацію поглинального розчину. Тому оптимальний склад хінгідронного поглинального розчину можна вибрати тільки за результатами досліджень як кінетики процесів хемосорбції сірководню так і регенерації поглинального розчину.

7. Висновки

1. Парціальний тиск сірководню над хінгідронними розчинами із збільшенням ступеня насичення розчину сірководнем зростає. За рахунок наявності додаткових компонентів у хінгідронному поглинальному розчині, парціальний тиск сірководню над таким розчином є більшим, порівняно з чистим содовим розчином. Однак, за високих концентрацій натрію карбонату у хінгідронному розчині, таке збільшення парціального тиску стає не суттєвим.

2. Залежність рівноважного парціального тиску H₂S над хінгідронними поглинальними розчинами від концентрації NaHS та початкової концентрації Na₂CO₃ описується лінійною залежністю в логарифмічних координатах. Запропоноване рівняння дійсне для хінгідронних поглинальних розчинів з початковою концентрацією натрію карбонату в межах 80 до 500 моль/м³ і ступенем насичення сірководнем 2...87 %.

3. Для забезпечення високої поглинальної здатності хінгідронного розчину процес хемосорбції сірководню слід здійснювати розчинами з максимальною концентрацією натрію карбонату (40...50 кг/м³). Наявність баластних компонентів (Na₂S₂O₃, NaHCO₃) впливає на рівновагу, незначно знижуючи сорбційну ємність поглинального розчину.

Література

1. Mokhatab, S., Poe, W. A., Mak, J. Y. (2019). Sulfur Recovery and Handling. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing, 271–305. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815817-3.00008-3>

2. Kohl, A. L., Nielsen, R. B. (1997). *Gas Purification*. Gulf Professional Publishing, 900. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-88415-220-0.x5000-9>
3. Yavorskiy, V., Slyuzar, A., Kalymon, J. (2016). Sulfur gas production in ukraine (review). *Chemistry & Chemical Technology*, 10 (4s), 613–619. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.613>
4. Слюзар, А. В., Знак, З. О., Калимон, Я. А., Буклів, Р. Л. (2019). Методи очищення і перероблення сірководеньвмісних газів (огляд). *Питання хімії та хімічної технології*, 3, 83–97. doi: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-83-97>
5. Miltner, M., Makaruk, A., Harasek, M. (2017). Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. *Journal of Cleaner Production*, 161, 1329–1337. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.045>
6. Horikawa, M. S., Rossi, F., Gimenes, M. L., Costa, C. M. M., Silva, M. G. C. da. (2004). Chemical absorption of H₂S for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21 (3), 415–422. doi: <https://doi.org/10.1590/s0104-66322004000300006>
7. Ou, H.-W., Chou, M.-S., Chang, H.-Y. (2020). Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas Using a Bubbling Tank Fed with Aerated Wastewater. *Aerosol and Air Quality Research*, 20, 643–653. doi: <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.12.0647>
8. Azizi, M., Biard, P.-F., Couvert, A., Ben Amor, M. (2014). Simulation of hydrogen sulphide absorption in alkaline solution using a packed column. *Environmental Technology*, 35 (24), 3105–3115. doi: <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.931470>
9. Bobek, J., Rippel-Pethő, D., Molnár, É., Bocsi, R. (2016). Selective Hydrogen Sulphide Removal from Acid Gas by Alkali Chemisorption in a Jet Reactor. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 44 (1), 51–54. doi: <https://doi.org/10.1515/hjic-2016-0006>
10. Slyuzar, A., Znak, Z., Kalymon, Y., Helesh, A. (2020). Study of Oxygen Chemisorption During Regeneration of Quinhydrone Absorbing Solution in the Apparatus with a Continuous Bubbling Layer. *Chemistry and Chemical Technology*, 14 (2), 257–263. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.257>
11. Яворський, В. Т., Гелеш, А. Б., Яворський, І. Є., Калимон, Я. А. (2016). Теоретичний аналіз хемосорбції сульфур(IV) оксиду. Обґрунтування вибору ефективного масообмінного апарата. *Восточно-Европейський журнал передових технологій*, 1 (6 (79)), 32–40. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.60312>
12. Charou, A., Mohammadi, A. H., Tohidi, B., Valtz, A., Richon, D. (2005). Experimental Measurement and Phase Behavior Modeling of Hydrogen Sul-

fide–Water Binary System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (19), 7567–7574. doi: <https://doi.org/10.1021/ie050201h>

13. Peng, C., Mao, S., Hu, J., He, L. (2019). A Helmholtz free energy equation of state for the vapor-liquid equilibrium and PVT_x properties of the H₂S H₂O mixture and its application to the H₂S H₂O NaCl system. *Applied Geochemistry*, 101, 19–30. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.021>

14. Li, J., Wei, L., Li, X. (2015). An improved cubic model for the mutual solubilities of CO₂–CH₄–H₂S–brine systems to high temperature, pressure and salinity. *Applied Geochemistry*, 54, 1–12. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.015>

15. Xia, J., Pérez-Salado Kamps, Á., Rumpf, B., Maurer, G. (2000). Solubility of Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of the Single Salts Sodium Sulfate, Ammonium Sulfate, Sodium Chloride, and Ammonium Chloride at Temperatures from 313 to 393 K and Total Pressures up to 10 MPa. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (4), 1064–1073. doi: <https://doi.org/10.1021/ie990416p>

16. Zhao, Z., Xing, X., Tang, Z., Zhao, Y., Fei, W., Liang, X. et. al. (2017). Solubility of CO₂ and H₂S in carbonates solvent: Experiment and quantum chemistry calculation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 59, 123–135. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.02.011>

17. Eldien, W. N., Mmohammed, B. M., Zakaria, A. Z., Sohily, A. (2016). Enhancement Factor Simulation of H₂S Absorption by Fe₂(SO₄)₃ Aqueous. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 6 (6), 687–693.

18. Luiz de Medeiros, J., Chagas Barbosa, L., Araújo, O. de Q. F. (2013). Equilibrium Approach for CO₂ and H₂S Absorption with Aqueous Solutions of Alkanolamines: Theory and Parameter Estimation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (26), 9203–9226. doi: <https://doi.org/10.1021/ie302558b>

19. Shoukat, U., Pinto, D., Knuutila, H. (2019). Study of Various Aqueous and Non-Aqueous Amine Blends for Hydrogen Sulfide Removal from Natural Gas. *Processes*, 7 (3), 160. doi: <https://doi.org/10.3390/pr7030160>

20. Li, H., Li, L., Xu, J., Li, Y. (2019). Selective absorption of H₂S from CO₂ using sterically hindered amines at high pressure. *Petroleum Science and Technology*, 37 (15), 1825–1829. doi: <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1608239>

21. Рамм, В. М. (1976). Абсорбция газов. М.: Химия, 655.

22. Литвиненко, М. С. (1952). Равновесие в системе сероводород и углекислота – водные растворы карбоната натрия или калия. *Журнал прикладной химии*, XXV (5), 516–531.

23. Yue, J., Chu, C., Zhang, W., Zheng, S. (2018). Influence of by-product salts and Na₂CO₃ contents on gas–liquid mass transfer process in wet desulfurization of water gas. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20 (6), 1367–1375. doi: <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1541-3>

24. Мараховский, Л. Ф., Собина, Н. А., Кузнецов, В. Д., Истомина, В. В. (1988). Равновесие в карбонатных растворах при одновременном поглощении H_2S и $HSCN$ из коксового газа. Кокс и химия, 7, 32–34.

25. Банников, Л. П., Ковалев, Е. Т., Тошинский, В. И. (2007). О влиянии балластных солей на повышение парциального давления сероводорода при его улавливании из коксового газа по вакуум-карбонатному методу. Углекислотный журнал, 6, 59–63.

26. Гребенюк, А. Ф., Гармата, Е. Ю., Милютин, А. В. (2000). Исследование равновесия при абсорбции сероводорода из коксового газа и регенерации поглотительного раствора вакуум-содовой сероочистки. Кокс и химия, 9, 25–28.

27. Курилец, О. Г., Калимон, Я. А. (1994). Аналіз низькоконцентрованих сірковмісних газів з вентиляційних викидів виробництва. Вісник Державного університету «Львівська політехніка», 276, 87–88.

28. Яворський, В. Т., Слюзар, А. В., Калимон, Я. А. (2014) Пат. № 110387 UA. Спосіб очищення паливних газів від сірководню з одержанням дрібнодисперсної сірки. № а201400031; заявл. 08.01.2014; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24.

Not a reprint