

## ТЕХНОЕКОЛОГІЯ

УДК 628.543; 665.543

*Челядин Л.І.**Івано-Франківський національний  
технічний університет нафти і газу***ВПЛИВ СУЛЬФУРОСПОЛУК ВУГЛЕВОДНЕВИХ ФРАКЦІЙ  
НА ДОВКІЛЛЯ ТА ЇХ ОЧИЩЕННЯ ФЕРИТНИМИ СПОЛУКАМИ  
ВУГЛЕЦЕВОМІНЕРАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Описано вплив сульфурсполук на забруднення довкілля – природними і викидними промисловими газами, що має екологічне, соціальне та народногосподарське значення. Досліджено очищення забруднених газових середовищ від сірководню методом фільтраційної адсорбції новими вуглецевомінеральними матеріалами. Запропонована технологія дає змогу зменшити викиди в довкілля, а значить підвищити рівень екологічної безпеки промислових об'єктів.

**Ключові слова:** техногенні відходи, технології газоочищення, устаткування, фільтрування, екологічна безпека.

Описано влияние сульфурсоединений на загрязнение среды – природными и выбросными промышленными газами, что имеет экологическое, социальное и народнохозяйственное значение. Исследовано очищение загрязненных газовых сред от сероводорода методом фильтрационной адсорбции новыми углеродно-минеральными материалами. Предположена технология даст возможность уменьшить выбросы в окружающую среду и поднять уровень экологической безопасности промышленных объектов.

**Ключевые слова:** техногенные отходы, технологии газочистки, оборудование, фильтрация, экологическая безопасность.

We describe the impact of environmental pollution on sulfurospoluk - atmosphere – bargain industrial gases, which has environmental, social and economic importance. Investigated contaminated media from hydrogen sulfide gas byadsorption filtration vuhletsevomineralnymy new materials. The technology can reduce emissions into the environment, and thus improve the environmental safety of industrialfacilities.

**Keywords:** industrial waste, gas cleaning technology ande quipment, filtration, environmental safety.

**Актуальність теми.** Довкілля забруднюється в основному за рахунок збільшення промислового виробництва та урбанізації такими чинниками: стічними водами, техногенними побутовими і промисловими відходами та викидними газами в атмосферу, які за 2011р. в Україні склали 6877,3 тис.тонн [5].

Видобуток природного газу на теренах України з більших глибин на суші та шельфу Чорного моря збільшується і супроводжується підвищенням вмісту конденсату та сульфурсполук в природному газі. Значні обсяги сульфурвмісних викидних газів утворюється на об'єктах нафтопереробки [8], оскільки нафти, що поступають на переробку, вміщують сульфур, які в процесах термічного перероблення нафти перетворюються в неорганічні та інші сульфуровуглеводневі сполуки. Пластові води нафтодобувних об'єктів в результаті діяльності сульфатредуючих бактерій вміщують сульфіди, які при очищенні десорбують в атмосферу та забруднюють навколишнє середовище. Сірковмісні сполуки взаємодіють з матеріалами, з яких виготовлені засоби для транспортування, зберігання і перекачування вуглеводнів, а отже спричиняють

корозію магістральних трубопроводів, що збільшує ризик екологічних катастроф та забруднення довкілля. Екологічно небезпечним компонентом в природних газах є сірководень, вміст якого в природному газі становить від 0,0018 до 6,4%, оскільки ГДК складає  $< 0,5 \text{ мг/м}^3$  в атмосфері. Якість газу, що поступає в газову магістраль, залежить від дотримання параметрів технологій очищення газів на установках комплексної підготовки газу (УКПГ) та властивостей матеріалів, які використовуються для очищення. Недостатнє очищення природного газу від вологи і сірководню, який є токсичним для людей і корозійно активним до обладнання, яке транспортує газ, спричиняє корозію трубопроводів та обладнання [4] і може привести до аварій та екологічного забруднення територій.

Крім цього, промислові викидні гази різних підприємств, що викидаються в атмосферу в значних кількостях, можуть вміщати сірководень та інші сульфурвмісні сполуки, наприклад, значний вміст сірководню є в газах кольорової металургії та інших виробництв.

Отже, очищення природних і викидних газів від сульфурсполук – це не тільки важлива екологічна проблема, оскільки забруднення довкілля токсичними сульфурсполуками негативно впливають на населення, фауну, флору, а й економічна – оскільки втрати від корозії, яку викликають сполуки сірки тільки в нафтогазодобувній та нафтопереробній промисловості, є значними.

Таким чином, однією з проблем забезпечення чистоти атмосфери є очищення різних забруднених природних, викидних газів від сульфурсполук та інших шкідливих компонентів для довкілля. Деякі методи очищення газів від шкідливих (токсичних) і корозійно активних компонентів, що описані у літературі, приведені нижче.

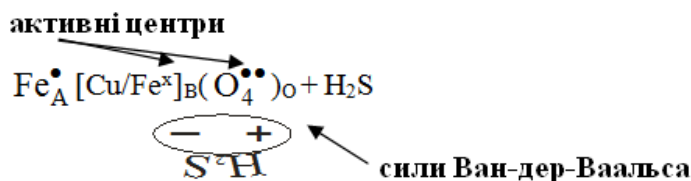
**Аналіз попередніх досліджень.** В усіх хімічних, нафтохімічних та біологічних технологіях роль пористих тіл, які, завдяки великій поверхневій енергії, є визначальною, і до неї відносяться адсорбенти. Основні теоретичні основи процесу адсорбції та технології очищення газів у описано у монографії [9]. У процесах очищення пористими матеріалами забруднених середовищ, крім фізичної адсорбції, часто відбувається хімічна адсорбція, або хемосорбція, яка здійснюється за рахунок хімічних сил. Фізична і хімічна адсорбція відіграють велику роль в гетерогенному каталізі, оскільки на поверхні каталізатора молекули забруднюючих компонентів реагують між собою набагато швидше. Основна особливість пористих речовин полягає в тому, що пори створюють значну внутрішню поверхню в твердій речовині, яка забезпечує як поглинання корисних інгредієнтів з газів та рідин, так і шкідливих в залежності від кількості та величини пор.

Загальні технологічні схеми і матеріали, які використовують для зменшення вмісту сірковмісних сполук у нафтових газах, описані в [2]. Для очищення газів від екологічно шкідливих компонентів застосовують пористі матеріали (цеоліти, активоване вугілля та інші) з розміром пор 3 – 5 нм та, відповідно, питомою поверхнею від 150 до 800 м<sup>2</sup>/г. Устаткування, технології і матеріали каталітичного очищення газових викидів від шкідливих компонентів наведено в огляді [4], де описано технології для виділення сірководню з газів методом каталітично-адсорбційного знесірчення. Для виділення сірководню з газів раніше використовували залізо-содову поглинальну масу (таблетки розміром 15x8) за температури 150-250°C, згідно даних [3], а тепер – цеоліти та інші матеріали за низьких температур (50-60°C), але відносно високих тисків (14-20 кПа). Такі технології використовують мало через технологічні недоліки (високий тиск, температура) і дороговизну адсорбентів. Апробаційні дослідження, спрямовані на виявлення можливості і ефективності застосування вуглецевомінеральних матеріалів (ВММ) у ролі каталізатора для досліджень каталітично-сорбційної активності дрібнодисперсних феритних сумішей при очищенні викидних газів від СО, показали позитивний результат [11].

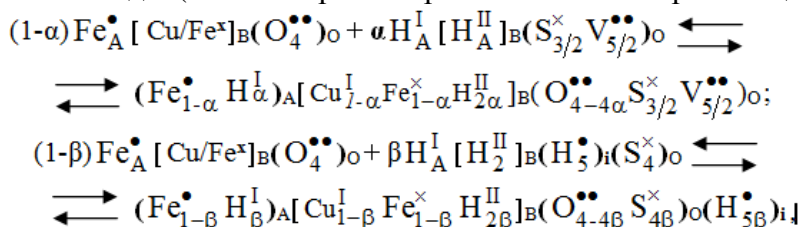
**Мета** - дослідження ВММу якості адсорбційного матеріалу, який одержаний нами високотемпературним методом ВММ [10].

**Виклад основного матеріалу.** Феритні шлами-суміші досліджували для очищення природних викидних газів промислових об'єктів від сульфурсполук, які визначаються за ГОСТ 223878-83. Для теоретичного опису процесу очищення забруднених середовищ нижче, на основі запропонованого у [7] кристалоквазіхімічного механізму проходження хімічних реакцій, приведено можливий перебіг реакцій при очищенні карбоногідрогенного газу від сульфідних сполук. На поверхні інвертованого нікелевого фериту адсорбуються гази-донори (сульфіди) на тетраедричних центрах. Оскільки, поверхня зразків ВММ-3, ВММ-4, які продемонстрували високу очищувальну здатність, представлена в основному феритом купруму і нікелю, то кристалоквазіхімічний механізм процесу реакції буде наступний:

1. Адсорбція H<sub>2</sub>S на поверхні фериту:



Хімічна взаємодія (стехіометрія за сіркою та стехіометрія за воднем):



де <sup>•</sup> – позитивний заряд, <sup>I</sup> – негативний заряд, а x – ефективний нуль.

Описаний вище механізм очищення забруднених середовищ показує реакцію поглинання сірководню на поверхні фериту купруму, яка можливо проходить в 2 етапи. Перший – це фізична адсорбція сірководню, а II-ий – хімічна взаємодія, що супроводжується утворенням аніонних вакансій (V<sub>5α/2\*\*</sub>) в позиції кисню і вкоріненого водню (H<sub>5β\*</sub>) та адсорбуванням і комплексоутворенням водню в тетраедричній та октаедричній позиції ((Fe<sub>1-α\*</sub>H<sub>α</sub>)/A[Cu<sub>1-α</sub>/Fe<sub>1-αx</sub>H<sub>2α</sub>]/B i) (Fe<sub>1-β\*</sub>H<sub>β</sub>)/A[Ni<sub>1-β</sub>/Fe<sub>1-βx</sub>H<sub>2β</sub>]/B) та сірки в позиції кисню (S<sub>3/2αx</sub> і S<sub>4βx</sub>). Вище приведені результати досліджень показують, що ферити-шпінелі проявляють більшу активність порівняно з індивідуальними оксидами. Теоретичне пояснення цього явища можна орієнтовно пояснити наступним припущенням. При очищенні викидних газів на поверхні феритів адсорбуються молекули H<sub>2</sub>S, а продукти окиснення акцептори (S) – на октаедричних Fe - активних центрах, що неможливе на поверхні оксидів.

З часом нагромаджена в повному об'ємі сірка закупорює активні центри, і ВММ піддають регенерації. Утворені комплекси під дією температури розкладаються і сірка десорбується з поверхні фериту з утворенням сірководню, а чистий ВММ можна знову застосувати для очищення від сульфурсполук. Процеси адсорбційного очищення відбуваються при контакті забрудненого середовища (газоподібним чи рідинним) у фільтрах [6] з шаром адсорбента. Конструкції фільтрів в основному однакові з деякими конструктивними елементами, як наприклад розроблений нами фільтр-адсорбер [12], що відрізняється нахилом підтримуючої решітки для адсорбента та механізмом закриття люків.

Очищення природного газу від сірководню проводили на установці, яка складається з балонної ємності, адсорбційних колонок, що заповнені сорбційним матеріалом, газометрів для очищених газів та ротаметрів витрати газу і пробовідбірників. Експериментальні дослідження з сорбції H<sub>2</sub>S на ВММ проводили за методикою

досліджень з процесу очищення, яка відповідала нормативним вимогам. Дослідження з очищення вуглеводневого газу від сірководню в газі, проводили пропусканням через гранульований (5 мм) феритний матеріал (ВММ) з компонентним складом, який наведений в таблиці 1.

Таблиця 1

**Компонентний склад**

Вміст/ зразок ВММ	CuO	NiO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO/MgO
5	8,5	0,8	50,1	17,5	14,9	0,6	0,9	0,6	4,1/3,0
8	7,8	0,6	51,4	15,5	16,6	0,7	0,8	0,5	3,8/2,9
10	8,4	0,7	49,5	16,7	15,9	0,8	0,7	0,7	4,0/2,6

Результати очищення природного газу наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

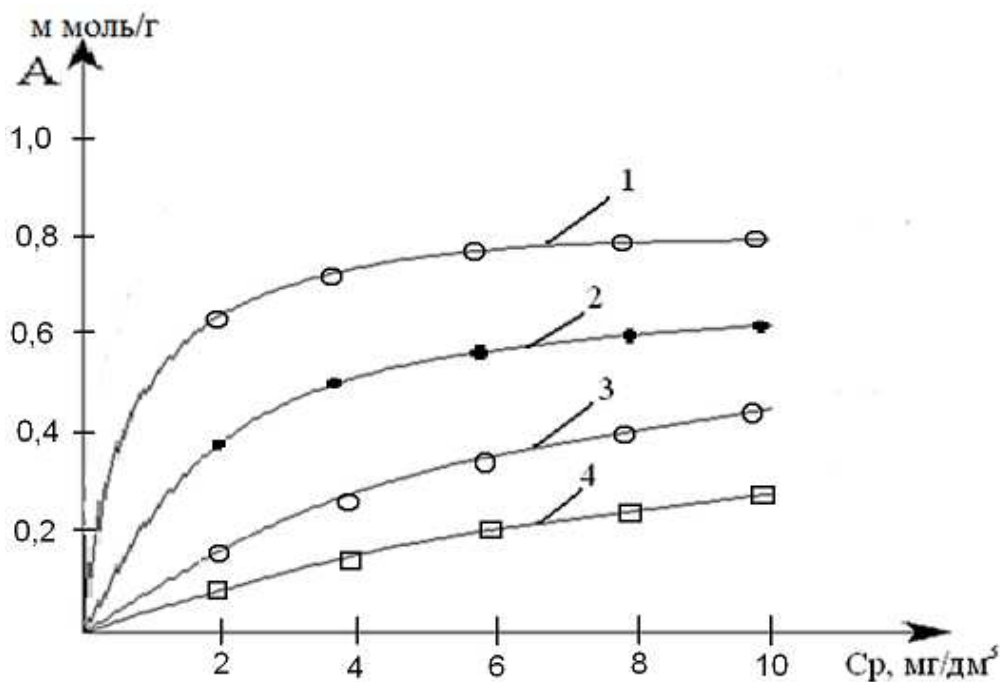
**Ступінь і динаміка очищення вуглеводневого газу від сульфурсполук**

Вміст / проба газу/ зразок ВММ	Початковий, S <sup>-2</sup> , мг/м <sup>3</sup>	Через 10 хв	20 хв	30 хв	Ступінь очищення, α %
1/5	19,5	12,5	10,9	0,4	97,9
2/8	15,3	10,1	8,2	0,5	96,7
3/10	17,8	14,8	9,5	0,45	97,5

Аналіз каталітичної активності (А) вище досліджених зразків ВММ (рис. 1) показує, що активність ВММ №№1-8, які одержані покриттям їх поверхні гідроксидами металів (шлам водоочищення гальваніки), є вищою – близько 80-85% в порівнянні з ВММ, що покриті оксидами SiO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> чи їх сумішшю -55-65%.

На основі вище приведених результатів досліджень встановлено, що ферити-шпінелі проявляють більшу активність порівняно з індивідуальними оксидами. Для теоретичного обґрунтування цього явища застосована кристалоквазіхімічна модель структури фериту і механізму реакцій при цьому процесі. При очистці газів на поверхні інвертованого нікелевого фериту адсорбуються гази-донори (сульфіди) на тетраедричних центрах, а молекули акцептори (CO<sub>2</sub>) – на октаедричних Fe активних центрах.

На основі експериментальних даних вище приведених досліджень побудували ізотерми адсорбції H<sub>2</sub>S на ВММ з різною питомою поверхнею, які підтверджують фізичну адсорбцію, що спочатку різко зростає до рівноваги та залежить від питомої поверхні.



**Рис. 1** Ізотерми адсорбції  $H_2S$  на ВММ при різних адсорбентах:  
 1 – ВММ – 5 ( $19,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ); 2 – ВММ – 3 ( $13,6$ ); 3 – ВММ – 5 ( $10,6$ ); 4 – ВММ – 7 ( $8,6$ )

Ізотерма адсорбції  $H_2S$  на ВММ-5 (рис.1) розміщена найвище і це показує найбільшу адсорбційну здатність цього зразку, а для ВММ-7 має дуже малий нахил до осі абсцис і перетворилась фактично на пряму, що очевидно пов'язано з питомою поверхнею досліджуваних зразків, оскільки у ВММ-5 вона більша ( $19,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в порівнянні з ВММ-7.

#### **Висновки.**

1 На основі вище приведених теоретичних та лабораторних досліджень встановлено, що ферити шпінелідної структури, утворені під час утилізації гальваношламових відходів, завдяки наявності аніонних і катіонних вакансій проявлятимуть сорбційні або каталітичні властивості в процесах газоочищення.

2. ВММ (ферошпінелідні матеріали) рекомендується застосовувати для очищення від сульфурсполук, а для їх синтезу використовувати техногенну сировину (шлами водоочищення промислових підприємств).

3. Отже, ВММ з нікелево-купрумферитним покриттям дають змогу очищати вуглеводневі гази і природні гази від  $H_2S$  з  $95,3-98,1\%$  ступенем очищення, що зменшує негативний вплив цих газів на навколишнє середовище і людину [1], а також сульфуркорозію трубопроводу чи устаткування, яка може призвести до їх розриву та виникнення техногенних катастроф.

#### **Література**

1. Беляєва І.В. Вплив забруднення атмосфери повітря на темпи старіння людини / І.В.Беляєва, О.М. Калінкіна, Н.А.Боброва // Проблеми екології. № 4, 2005. - С.94-102
2. Венцковска Я. Каталітично-адсорбційне знесірчення газів / Я.Венцковська, М.Братичак, П.Топільницький // Вроцлав-Львів, 2000. – 183с.
3. Денисов А.А. Очистка выбросных газов от соединений серы (Обзор) /А.А.Денисов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – №3. – С.55-60.
4. Довкілля України . Статистичний збірник . Київ, 2012. -285с.
5. Дослідження технології одержання феритошпінелічних матеріалів та їх каталітичної активності / Л.І. Челядин // Науковий вісник ІМЕ Івано-Франківськ. – 1999. – №1. – С. 206-208.

6. Калимон Я.А. Теоретичні основи і технології очищення газів і рідин від сульфідної сірки: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт.техн.наук: 05.17.01, «Технологія неорганічних речовин» – Л.: вид-во «Львівська політехніка», 1999. – с.38.

7. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхимический механизм высокотемпературных превращений на шпинелидных соединениях: автореф. дис. на зсоискание нау. степени докт. хим. наук / С.С Лисняк. – Львов: ЛГУ, 1993. – 32 с.

8. Мокрый В.И. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей и химической промышленности /В.И. Мокрый, Х.З. Котович, В.В. Гумницкий, О.И. Гринив // Львов: Изд-во Львовского государственного университета. – 1989. – 156с.

9. Пат. 8870 України, В 01 Д 53/0. Адсорбційний апарат / Колобородов В.Г., Хажмурадов М.А., Волчек О.Й., Яес А.А. – патентовласник Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут». №u200502501; Заяв. – 21.03.2005; опуб.15.08.2005, Бюл. №8. – 4 с.

10. Пат. 27668 Україна МПК В 01 D 35/02. Фільтр-адсорбер / Челядин Л.І., Дрогомирецький Я.М., Челядин В.Л., Скробач М.Р., Богославец М.М.; Заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № 200707240; заявл., 27.06.07; опубл. 12.11.07. – Бюл. № 12. – 3 с.

11. Состояние и перспективы каталитической очистки газовых выбросов (обзор) / Е.А.Трусова, М.В.Цодиков [и др.] // Нефтехимия. – 1995. – т.35. – №1. – С.3-24.

12. Сухинин В.С. Об эксплуатации установок очистки газов от сероводорода твердыми адсорбентами / В.С. Сухинин, Б.М. Шмунк, Н.М. Соловьева, А.М. Стегалов // Нефтепромысловое дело. – 1981. – №6. – С.71-73.

13. Челядин Л.І. Феритні матеріали з гідроксидів металів та їх каталітична активність в окисленні СО / Л.І. Челядин, В.Л. Челядин, М.С. Мальований // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2000. – №6. – С. 15-18.

*Поступила в редакцію 10 червня 2013 р.*