

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра прикладної екології та охорони праці

(повна назва кафедри)

**Кваліфікаційна робота/проект**

рівень вищої освіти другий (магістерський)

на тему «Дослідження способів очистки газів від сірководню в полях високої напруженості»

Виконав: студент (ка) 2 курсу, групи 8.1839

Спеціальності 183 «Технології захисту  
навколишнього середовища»

(назва)

Освітньої програми «Технології захисту  
навколишнього середовища»

(назва)

спеціалізації \_\_\_\_\_

(код і назва спеціалізації)

Іванової Є.К.

(ініціали та прізвище)

Керівник доцент, к.т.н. Кожемякін Г. Б.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент професор, д.т.н. Куріс Ю.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

м. Запоріжжя

2020

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ**

Кафедра прикладної екології та охорони праці

Рівень вищої освіти другий (магістерський)

(перший (бакалаврський) рівень, другий (магістерський) рівень)

Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього середовища»

(шифр)

Освітня програма «Технології захисту навколишнього середовища»

(назва)

Спеціалізація \_\_\_\_\_

(код та назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

**Завідувач кафедри**

**Г.Б. Кожемякін**

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 року

**З А В Д А Н Н Я**  
**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)**

Іванової Єлизавети Костянтинівни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проекту) «Дослідження способів очистки газів від сірководню в полях високої напруженості»

керівник роботи Кожемякін Геннадій Борисович, доцент, кандт. техн.наук

( прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “09” 10 2020 року № 1584-с

2. Строк подання студентом 01.12.2020

3. Вихідні дані до роботи концентрації сірководню (1,5 – 60 г/м<sup>3</sup>), витрати газоповітряної суміші (6 – 15 л/хв), час обробки газу (1,5 – 3 секунди).

4. Зміст кваліфікаційної роботи (перелік питань, які потрібно розробити) вступ, вплив сірководню на навколишнє середовище, аналіз способів очистки промислових газів від сірководню, методика проведення експерименту по напрацюванню та знешкодженню сірководню в каталітичній камері, фізико-хімічні основи процесу очищення промислових газів від сірководню, охорона праці та техногенна безпека, висновки, список використаних джерел, додатки

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) 16 слайдів: об'єкт, предмет дослідження та наукова новизна роботи, вплив сірководню на людину, основні існуючі методи очистки газів від сірководню, постановка завдання дослідження, окиснення сірководню киснем, окиснення сірководню озоном, взаємодія сірководню з атомарним киснем, схема лабораторної установки, схема реакційної камери, залежність ефективності окиснення від початкової концентрації, витрати та температури, залежність кінцевої концентрації від основних параметрів обробки газу, основні параметри для розрахунку емпіричного коефіцієнту *A*, значення емпіричного

коефіцієнту для різних початкових концентрацій сірководню в газі та часу перебування газу в реакційній камері, висновки

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	доцент Кожемякін Г.Б.		
2	доцент Кожемякін Г.Б.		
3	доцент Кожемякін Г.Б.		
4	доцент Кожемякін Г.Б.		
5	доцент Кожемякін Г.Б.		
6	доцент Кожемякін Г.Б.		

7. Дата видачі завдання 01.09.2020 р.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Збір матеріалу	01.09-16.09 2020	
2	Аналіз зібраного матеріалу	16.09-01.10 2020	
3	Виконання 1 розділу	01.10-15.10 2020	
4	Виконання 2 розділу	15.10-20.10 2020	
5	Виконання 3 розділу	20.10-05.11 2020	
6	Виконання 4 розділу	05.11-20.11 2020	
7	Виконання 5 розділу	20.11-28.11 2020	
9	Розробка презентації	01.11-01.12.2020	
10	Перевірка роботи консультантами	01.11-01.12.2020	
11	Попередній захист роботи	01.12.2020	
12	Захист роботи у ЕК	15.12.2020	

Студент  Іванова Є. К.  
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)  Кожемякін Г. Б.  
(підпис) (ініціали та прізвище)

**Нормоконтроль пройдено**

Нормоконтролер  Рижков В.Г.  
(підпис) (ініціали та прізвище)

## Анотація

Іванова Є.К. Кваліфікаційна робота «Дослідження способів очистки газів від сірководню в полях високої напруженості».

Кваліфікаційна робота для здобуття ступеня вищої освіти магістра за спеціальністю 183 «Технології захисту навколишнього середовища», науковий керівник Г.Б. Кожемякін. Запорізький національний університет. Інженерний навчально-науковий інститут, кафедра прикладної екології та охорони праці, 2020.

Розглянуті найбільш поширені джерела забруднення атмосфери сірководнем та його вплив на навколишнє середовище. Проведено теоретичний аналіз існуючих методів знешкодження газів, що містять сірководень. Проведено експериментальні дослідження з окиснення сірководню електрофізичним методом. Визначені основні параметри що впливають на ефективність протікання процесу очистки та отримана формула залежності кінцевої концентрації сірководню від технологічних параметрів процесу очищення сірководню в полях високої напруженості.

Ключові слова: СІРКОВОДЕНЬ, ОЗОН, ОКИСНЕННЯ, АДСОРБЦІЯ, АБСОРБЦІЯ, ХІМОСОРБЦІЯ, СОДОВИЙ РОЗЧИН, МИШ'ЯКОВО-СОДОВІ РОЗЧИНИ, КАТАЛІТИЧНА КАМЕРА, СТРИМЕРНИЙ РОЗРЯД.

## Abstract

Ivanova Ye. K. Qualifying work «Research methods of purification of gases from hydrogen sulfide in the fields of high tension».

Scientific supervisor is G. B. Kozhemyakin of qualifying work for obtaining master's degree in higher education on specialty № 183 «Environmental Protection Technologies». Zaporizhzhia National University. Engineering Educational and Scientific Institute, The Department of Applied Ecology and Labor Protection, 2020.

The paper studies the most common sources of atmospheric pollution by hydrogen sulfide. The subject of its impact on the environment was thoroughly examined in all its bearings.

Theoretical analysis of existing methods of neutralization of gases, containing hydrogen sulfide, was carried out. The work contains experimental studies on hydrogen sulfide oxidation by electrophysical method. The main parameters influencing the efficiency of the purification process were identified. The formula for the dependence of the final concentration of hydrogen sulfide on the technical parameters of hydrogen sulfide purification in high fields of tension is derived.

Keywords: HYDROGEN SULFUR, OZONE, OXIDATION, ADSORPTION, ABSORPTION, CHEMOSORPORATION, SODIUM SOLUTION, ARSENIC-SODIUM SOLUTIONS, REACTION CHAMBER, STREAMER DISCHARGE

### **Аннотация**

Иванова Е.К. Квалификационная работа «Исследование способов очистки газов от сероводорода в полях високой напряженности».

Квалификационная работа для получения степени высшего образования магистра по специальности 183 «Технологии защиты окружающей среды», научный руководитель Г.Б. Кожемякин. Запорожский национальный университет. Инженерный учебно-научный институт, кафедра прикладной экологии и охраны труда, 2020.

Рассмотрены наиболее распространенные источники загрязнения атмосферы сероводородом и его влияние на окружающую среду. Проведен теоретический анализ существующих методов обезвреживания газов, содержащих сероводород. Проведены экспериментальные исследования по окислению сероводорода электрофизическим методом. Определены основные параметры, что вливают на эффективность протекания процесса

очистки и выведена формула зависимости конечной концентрации сероводорода от технических параметров очистки сероводорода в высоких полях напряжённости.

Ключевые слова: СЕРОВОДОРОД, ОЗОН, ОКИСЛЕНИЕ, АДСОРБЦИЯ, АБСОРБЦИЯ, ХИМОСОРБЦИЯ, СОДОВИЙ РАСТВОР, МИШЬЯКОВО-СОДОВЫЕ РАСТВОРЫ, РЕАКЦИОННАЯ КАМЕРА, СТРИМЕРНЫЙ РАЗРЯД.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	<b>9</b>
РОЗДІЛ 1. ВПЛИВ СІРКОВОДНЮ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ.....	<b>13</b>
РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ СПОСОБІВ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ .....	<b>19</b>
2.1 Мокрі методи очистки газів від сірководню .....	19
2.2 Сухі методи очистки газів від сірководню .....	34
2.3 Висновки до розділу та постановка завдання .....	39
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	<b>41</b>
3.1 Початкові реагенти .....	41
3.2 Напрацювання сірководню .....	42
3.3 Напрацювання озону.....	44
3.4 Методика визначення концентрацій сірководню йодо-метричним методом..	45
3.5 Визначення концентрацій озону.....	48
3.6 Установа для проведення дослідження.....	49
3.7 Математична обробка результатів даних .....	51
3.8 Висновки до розділу .....	52
РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВИКИДІВ ВІД СІРКОВОДНЮ В ПОЛЯХ НАПРУЖЕНОСТІ .	<b>54</b>
4.1 Термодинамічний аналіз процесу окиснення сірководню озonom та киснем .	54
4.2 Експериментальні дослідження процесу окиснення сірководню озonom.....	56
4.3 Визначення параметрів, що впливають на ефективність очищення.....	59
4.4 Висновки по розділу .....	64
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА .....	<b>65</b>
5.1 Характеристика потенційно небезпечних та шкідливих виробничих факторів .....	65
5.2 Заходи з поліпшення умов праці. Виробнича санітарія.....	70
5.3 Електробезпека.....	73
5.4 Пожежна безпека. Техногенна безпека.....	75
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	<b>79</b>
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	<b>80</b>
ДОДАТКИ.....	<b>84</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Споживання вугілля, руд, нафти та інших матеріалів, їх спалювання і переробка призводять до значного і дедалі зростаючого забруднення атмосфери шкідливими газами. Людям, які живуть у великих промислових містах найбільш вразливі до впливу забруднюючих речовин від промислових підприємств.

Газоподібні викиди погіршують санітарно-гігієнічні умови праці, а також впливають не тільки на людей і тварин, а й на рослинний світ, завдають величезних матеріальних збитків, підвищуючи корозію металів, руйнуючи будівлі та інші матеріали.

Концентрація шкідливих речовин в атмосфері і водному середовищі крупних металургійних центрів значно перевищує норми. Очищення повітря має найважливіше санітарно-гігієнічний, екологічний та економічне значення.

На сучасному етапі для більшості промислових підприємств очищення викидів від шкідливих речовин є одним з основних заходів щодо захисту повітряного басейну. Завдяки очищенню викидів перед їх надходженням в атмосферу запобігається забруднення атмосферного повітря.

Одним з таких шкідливих компонентів, що негативно впливає на всі форми життя, якість повітря та стан водоймищ є сірководень – високотоксичний газ, що належить до третього ступеню небезпеки [1].

Таким чином, **метою** кваліфікаційної роботи є визначення найбільш перспективного методу очистки промислових газів від сірководню та проведення експериментальних досліджень для підтвердження його ефективності. Також важливо визначити основні параметри, що впливають на процес очистки та реакції за якими будуть протікати реакції, можливість отримання супутніх речовин, що можливо в подальшому використати.

У відповідності до поставленої мети, дослідження було спрямовано на



вирішення наступних завдань:

- порівняти ймовірність протікання реакцій окиснення сірководню киснем та озоном при зміні температури процесу.
- встановити найбільш вірогідні продукти реакції, які отримуються при окисненні сірководню киснем та озоном.
- розробити конструкцію лабораторної установки для знешкодження сірководню озоном.
- експериментально встановити вплив зміни концентрації сірководню на ефективність його окиснення озоном.
- встановити залежність ефективності окиснення сірководню озоном від зміни часу перебування газоповітряної суміші в каталітичній камері.
- розробити заходи з охорони праці та техногенної безпеки, які необхідно дотримуватися під час проведення експериментів.

**Об'єкт дослідження** – сірководневмісні гази, що надходять у атмосферне повітря від підприємств металургійної, хімічної та нафтопереробної промисловостей.

**Предмет дослідження** – промислові викиди, що містять сірководень.

**Методи дослідження.** Напрямо протікання можливих реакцій, що можуть відбуватися в реакційній камері під час проведення очистки газів від сірководню оцінювалось за енергію Гіббса та константам рівноваги, котрі були розраховані за допомогою комп'ютерної програми HSC Chemistry (версія 5.0). Статистична обробка результатів проводилась з використанням комп'ютеризованої програми Microsoft Excel.

**Наукова новизна одержаних результатів.**

Виявлено ефективність застосування методу обробки газів, що містять сірководень, струмерним розрядом в реакційній камері. В роботі було встановлено термодинамічні параметри основних можливих реакцій, що відбуваються під час обробки забруднених газів, порівняно ефективність очищення сірководню озоном та киснем, визначені основні параметри, які

мають відстежуватись під час теоретичних розрахунків ефективності очищення.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Отримані результати теоретичних та експериментальних досліджень можуть бути застосовувані при розробці технологій очистки викидів від сірководню на хімічних, металургійних та нафтопереробних підприємствах.

### **Особистий внесок автора.**

Автором самостійно проаналізовано існуючі способи та технології очищення газів від сірководню та проведені експериментальні дослідження з очистки сірководню в полях високої напруженості за допомогою стримерного розряду та опрацьовано отриманні дані; визначені основні реакції протікання процесу та термодинамічні показники їх протікання; досліджені параметри, що впливають на ефективність процесу.

### **Відомості про апробацію результатів роботи.**

Основні положення кваліфікаційної роботи представлені та обговорені на конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука-2019», XXIV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука-2020», XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів.

### **Відомості про публікації здобувача.**

За матеріалами кваліфікаційної роботи опубліковано 3 наукових праць у матеріалах наукової конференції.

#### Список публікацій магістранта:

1. Манідіна Є.А., Іванова Є.К. Аналіз термодинамічної рівноваги процесу знешкодження сірководню електрохімічним методом. Збірник наукових праць студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука-2019». Запоріжжя: ЗНУ, 2019. Т. 5 С. 341.

2. Манідіна Є.А., Іванова Є. К. Використання електрофізичного методу знешкодження сірковмісних газоподібних сполук. XXIV Науково-технічна

конференція студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. Проблеми сучасного будівництва, екологічної безпеки та охорони праці. Запоріжжя: П ЗНУ, 2019. Т. 2 С. 144.

3. Кожемякін Г.Б., Іванова Є.К. Аналіз очистки газів від сірководню. Збірник наукових праць студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука-2020». Запоріжжя: ЗНУ, 2020. Т. 5 С. 164-166.

### **Структура та обсяг магістерської роботи.**

Кваліфікаційна робота викладена на 95 сторінках, обсяг основного тексту – 81 сторінок і складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, який включає посилання на 45 джерел, та 14 додатків. Робота ілюстрована 9 таблицями та 16 рисунками.

## РОЗДІЛ 1. ВПЛИВ СІРКОВОДНЮ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

Сірководень – високотоксичний газ, котрий супроводжує нафтопереробну, металургійну та навіть харчову промисловість. В природі сірководень зустрічається в складі супутніх газів при видобутку пригороднього газу та нафти. Також його використовують в хімічній та металургійній промисловості для отримання сірки. Крім того, сірководень виділяється при розкладенні органічних відходів, через що велика його кількість виділяється на звалищах та полігонах.

Сірководень відноситься до III класу небезпеки [1]. Вимоги до ступеня очищення газу від сірководню різні, залежно від призначення. Для природного та інших газів, призначених для транспортування магістральними газопроводами і для побутових потреб, гранично допустимий вміст  $H_2S$  становить  $0,02 \text{ г/м}^3$ , в газі для виробництва звичайної металургійної сталі допускається  $2 - 3 \text{ г/м}^3$ , а для хімічного синтезу – від 1 до  $60 \text{ г/м}^3$ . Гранично допустима концентрація в робочій зоні відповідно до ДСП 173-96 зі змінами від 12.03.2008 становить  $10 \text{ г/м}^3$ , а за наявності вуглеводнів –  $3 \text{ г/м}^3$  [2]. Максимальна разова гранично допустима концентрації в атмосферному повітрі відповідно до ДСП-201-97 зі змінами від 23.02.2000 становлять  $0,008 \text{ г/м}^3$  [3].

**Фізичні та хімічні властивості сірководню.** Безбарвний газ з характерним запахом тухлих яєць. Легко згорає в безбарвну рідину. Температура плавлення  $-85,7^\circ$ ; температура кипіння –  $60,38^\circ$ ; густина газу  $1,538 \text{ г/л}$  ( $25^\circ$ ); густина рідини  $0,962$ ; розчинюється у воді  $291 \text{ мг/100 г}$  ( $20^\circ$ ),  $186 \text{ мл/100 г}$  ( $40^\circ$ ); коефіцієнт розчинності  $2,86$  ( $20^\circ$ ),  $2,03$  ( $40^\circ$ ).

Водний розчин сірководню називають сірководневою водою або сірководневою кислотою. Ця кислота має властивості слабких кислот. Вона реагує з металами, оксидами металів, основами.

Стійкий до 400°, розкладається повністю при 1690°. Сильний відновник. На повітрі повільно окислюється до вільної сірки:



Горить при 250°. Вибухонебезпечні концентрації в суміші з повітрям 4,3-46,0%, з окисом азоту 20-55 %.

**Влив на людину.** Перевищення гранично-допустимої концентрації сірководню негативно впливає на навколишнє середовище, особливо негативно впливає на живі організми та людей. Вже при 0,1 % (об.) сірководню викликає важкі отруєння причому небезпека зростає через те, що після легкого отруєння запах сірководню перестає відчуватись. Така особливість обумовлена впливом сірководню на дихальний нерв. Газ потрапляє в організм переважно через дихальні шляхи, а також через шкіряний покрив. В організмі сірководень швидко окислюється до сірки та сульфатів, котрі виводяться нирками; приблизно 7% сірководню виділяється в незмінному вигляді через легені. Сірководень здійснює сильну подразнюючу дію на слизові оболонки очей та дихальних шляхів, вражають нервову систему; подібно ціанідам викликають тканинну аноксію (в результатах зв'язування заліза в цитохромах).

**Гостре отруєння людини.** Поріг відчуття запаху 0,000012-0,0003 мг/л. Незначний, але явно відчутний запах відмічається при 0,0014-0,0023 мг/л; сильний запах (але може не відчуватися через звикання) – 0,003 мг/л; значний запах – при 0,004 мг/л; при 0,007-0,011 мг/л – тяжкий запах навіть для тих хто звик до нього. При більших концентраціях запах менш сильний и неприємний.

При 4-рьох годинному вдиханні 0,006 - 0,28 мг/л – легка стадія отруєння.

При вдиханні 1,0 мг/л та вище отруєння може розвинутиь майже миттєво й одразу з важкими симптомами та втрата свідомості, що без

належної допомоги наступає швидка смерть та зупинка дихання, а іноді й параліч серця.

Симптоми отруєння сірководнем:

- На початкових стадіях людина відчуває слабкість в кінцівках, втому та втрату апетиту;
- При контакті з шкірою та слизовими оболонками починається печіння в очах, підвищується сльозливість, порушується зір, з'являється світлобоязнь, нежить, набряк обличчя;
- При потраплянні на шкірі виникає хімічний опік;
- Довготривалий дихальний контакт може призвести до набряку легень, задишки, болях в грудях та горлі, кашлю, кисневому голодуванню.
- Виникає головний біль, запаморочення, запаморочення, нудота.
- Тахікардія.;
- Тремтіння кінцівок та судоми;
- Психічні реакції. Наприклад, неврастенія: дратівливість, дезорієнтація, неспроможність займатися фізичної та розумовою діяльністю;
- При підвищених концентраціях можливі знепритомніння, при високих – кома та смерть від паралічу дихальних шляхів та серця.

Симптоми отруєння можуть проявлятися вже через декілька годин після контакту з сірководнем.

Якщо постраждалого від важкого отруєння одразу винести на свіже повітря, можливе швидке відновлення свідомості. Можуть спостерігатися клінічні судоми, синюха, млява реакція зіниці на світло, глухі тони серця, підвищене серцебиття, підвищений пульс, сильне зниження артеріального тиску, пітливість, пізніше – хрипи в легенях, збільшення печінки та порушення її роботи (може зберігатися декілька днів), підвищена температура. Іноді затримання сечі. В сечі – білок, багато циліндрів; в крові – підвищене число лейкоцитів. Повне одужання можливе впродовж декількох днів; іноді розвивається запалення легень.

У загиблих від отруєння сірководнем на розтині спостерігається повнокров'я трахей, бронхів і легень. Чим нижча концентрація та тривалість впливу газу на людину, тим слабші симптоми асфіксії і тим більше на перший план виступає подразливість сірководнем.

Причини важких отруєнь сірководнем найчастіше пов'язані з аваріями на виробництвах де використовується сірководень, або де він є побічним продуктом.

**Хронічне отруєння людини.** Постійний вплив невеликих доз сірководню на люди може спричинити виникнення хронічного отруєння. У осіб, що довгий час піддавалися впливу сірководню, можуть спостерігатися хронічні запальні хвороби очей (кератокон'юктивіти), верхніх дихальних шляхів (риніти, ларинготрахеїти, бронхіти), шлунково-кишкові розлад, вегетоастеничний синдром з головним болем, слабкістю, занепадом сил, порушенням сну, підвищеною пітливістю, артеріальною гіпотонією, брадикардію та іншими хворобами. У крові – збільшення кількості вітально-зернистих еритроцитів, зменшення кольорового показника, анізоцитоз, пойкилоцитоз, відносна нейтрофілія.

Звикання виникає тільки до запаху, тому працівники можуть отруюватися, не помічаючи значних концентрацій. Однак відомі також випадки коли розвивається підвищена чутливість до запаху сірководню. Звикання на подразливу дію на дихальні шляхи та слизові оболонки очей не спостерігається. Захворювання кон'юнктиви та зіниці описані навіть при 0,02 мг/л. Концентрація 0,0055 – 0,037 мг/л не викликає подібних змін. У людей, що проживають в зоні поблизу нафтовидобувних підприємств на протязі 3 – 4 років виявлені помірна гіпохромна анемія, моноцитоз, знижена кількість сегментоядерних нейтрофілів та інші зміни в крові.

В результаті контакту люди з розчином сірководню у воді можуть виникати дерматити та екземи.

**Острє отруєння тварин.** При 0,7 мг/л і 5-ти годинному впливі гине 7% білих миш, при 0,8 мг/л – 30%, при 0,9 мг/л – 66 % та при 1,0 мг /л –

100%. Мінімальна смертельна концентрація при 2-вій експозиції 1,15 мг/л. Для білих пацюків порогова концентрація, що спричиняє зміни умовнорефлекторної діяльності, 0,02 мг/л; для кроликів - 0,06 мг/л (по згинальному рефлексу); морські свинки демонструють перші симптоми легкого отруєння при 0,2 мг/л, але відразу відновлюються, якщо їх вийняти з камери. Кролики при концентрації 0,8 мг/л гинуть через 1,5 – 8 годин. У кішок та собак концентрація 1 мг/л викликає смерть через 6-8 годин. Перші симптоми з'являються у собак при 0,14 – 0,21 мг/л.

При великих концентраціях вдихання може визвати у білих мишей, свинок, кроликів геморагічні запалення верхніх дихальних шляхів та легень, набряк легень, виразки зіниць. При 0,28-0,7 мг/л – слабкість, втрату рефлексів, уповільнення. Смерть у більшості випадків без асфіксичних судом. Лише у мишей та кроликів спостерігаються клонічні та тонічні судоми. При концентраціях 1,4 - 4,2 мг/л тварини падають та гинуть за декілька хвилин.

**Хронічне отруєння тварин.** Звикання не відбувається. При повторних отруєннях тварин судоми починаються частіше та раніше. При отруєнні кроликів по 30 хвилин впродовж 5 днів концентрацією від 0,1 мг/л на ЕКГ виявленні шлункові екстрасистоли, потовщення зубцю Т та відхилення в роботі серця. При введенні розчинів цитрату натрію (0,04-0,3 г) негайно відновлюється нормальне серцебиття. Влив 0,014 мг/л по 8 годин через три неділі призводить до кон'юнктивіту . дефектам зіниці, незначних змінах в кишково-шлунковому тракті. При отруєнні 0,01 мг/л на протязі 3 місяців по 12 годин в день змінився функціональний стан центральної нервової системи, спостерігається подразнення слизової оболонки трахеї та бронхів та патоморфологічні зміни в корі головного мозку. У щурів, мишей та кроликів вдихання 0,0048 – 0,0098 мг/л по 5 – 6 годин в день на протязі 4 -7 місяців викликало погіршення регуляції дихання та діяльності серця при функціональних навантаженнях, а також зміни активності, дегідрогенез в головному мозку та м'язах, сповільнення росту, зниження зовнішнього



газообміну, збільшення рівню гемоглобіну у крові, зниження кількості міоглобіну в міокарді та зміни в тканинах головного мозку.

Токсичний ефект сірководню збільшується при сумісному впливі з нафтовими газам, зокрема з бутаном, етиленом, пропіленом, бутиленом; з  $\text{SO}_2$  та  $\text{AlF}_2$ , а також з  $\text{CS}_2$ . [4]

**Визначення в повітрі.** *Якісне.* Фільтрувальний папір, змочений ацетатом свинцю, набуває колір від жовтого до чорного, в залежності від кількості утвореного  $\text{PbS}$ . *Кількісні.* Лінійно-колOMETричний метод дозволяє визначити кількість сірководню на місці його виділення в діапазоні 0,002-0,04 мг/л. Специфічний колOMETричний метод з чутливістю 2 мкг в об'ємі, що аналізується [5]. Каталітичний метод з чутливістю 2 мг/л [6].

## РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ СПОСОБІВ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ

Сірка може міститися у промислових газових викидах в різних сполученнях: сірководень, сульфур (IV) оксид, та сульфур(VI) оксид. Окрім складу сірковмісної сполуки на вибір способу очищення впливають концентрація токсичного газу, температура, витрата та супутні домішки в відхідних промислових газах. Якщо у газі є неорганічні та органічні домішки, то зазвичай спочатку видаляють неорганічні, в основному сірководень.

Умовно всі методи очистки промислових газів від сірководню відповідно до агрегатного стану поглинача можливо розділити на сухі та мокрі способи.

### 2.1 Мокрі методи очистки газів від сірководню

Мокрі способи очистки газів від сірководню підрозділяють на:

- окислювальні;
- кругові;
- комбіновані.

Мокрі способи очистки газів застосовують при високих початкових концентрація сірководню ( $20 - 40 \text{ г/м}^3$ ) [7].

Для очистки газу від сірководню при мокрій очистці застосовують миш'яково-содові розчини, етаноломіни, розчини фосфатів, калію та ін. Очистка газу від сірководню мокрими методами проводиться у дві стадії. В першій стадії газ обробляється розчином поглинача, який циркулюється у системі й абсорбує сірководень з газу. По міру поглинання  $\text{H}_2\text{S}$  розчин насичується, втрачає абсорбційну здатність по відношенню до сірководню, частково виводиться з циклу і замінюється свіжим.

У другій стадії проводиться обробка розчину поглинача для відновлення його абсорбційної спроможності (регенерація). Регенований поглинач знову повертається на очистку газу. У процесі регенерації з розчину поглинача виділяється сірководень (або продукти взаємодії сірководню з поглиначем), а також деякі інші домішки, що поглинаються розчином. Вирізняється сірководневий газ звільняється від захоплюємося їм бризок розчину і передається на використання.

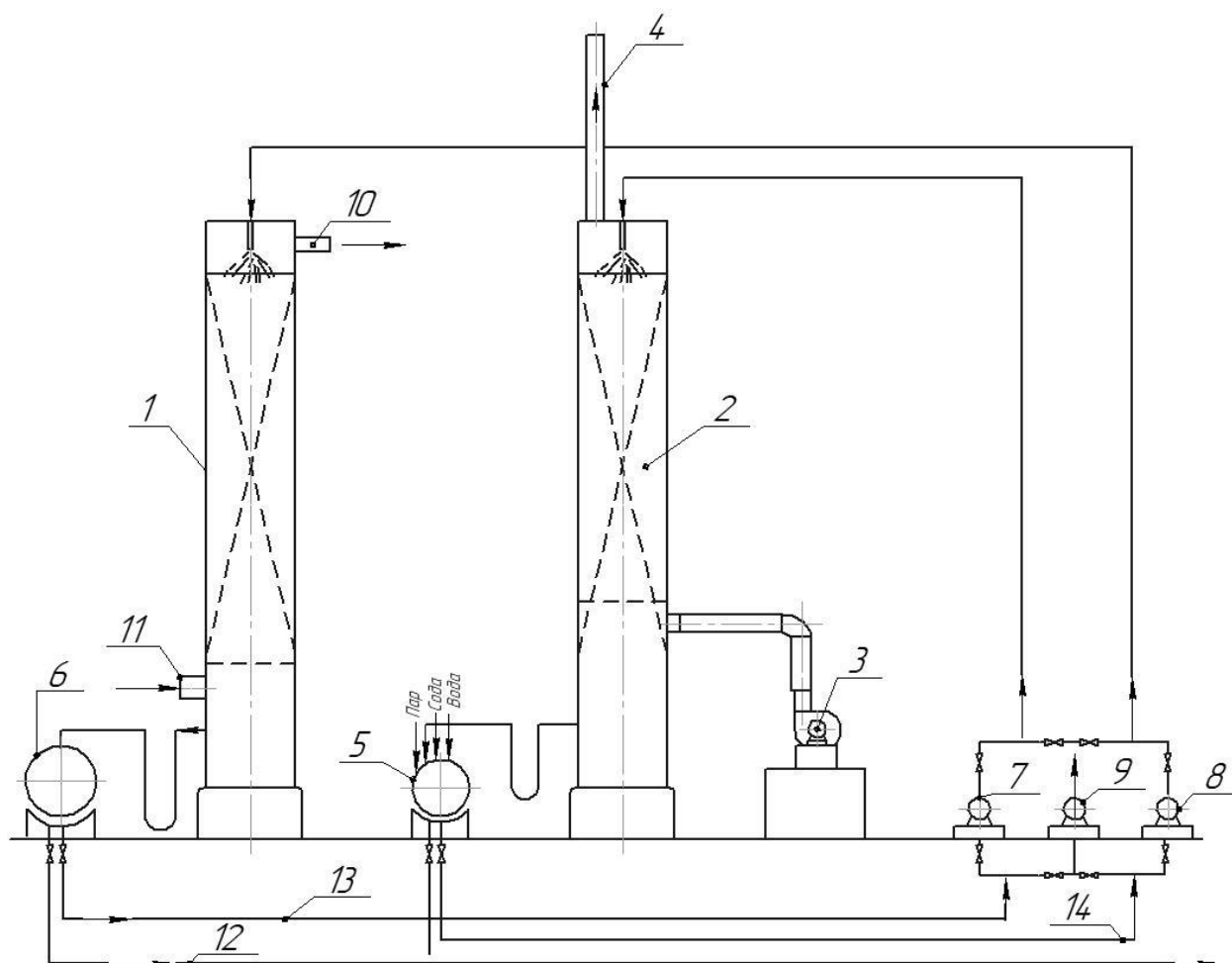
При окислювальних процесах застосовують поглиначі (водні розчини карбонати, сода та ін.), що окислюють сірководень до елементарної сірки [8]. У комбінованих процесах очищення як поглинача застосовується зазвичай розчин аміаку, який утворює разом з сірководнем, при його каталітичному окисленні, сульфат амонію. У кругових процесах застосовують слабкі луги, з якими сірководень пов'язується в сульфіді, а потім відганяється від поглинального розчину в незмінному вигляді.

Так відомий спосіб очищення коксового газу від сірководню розчином соди в рівнопроточних порожнистих скруберах [9]. Коксовий газ, очищений від сірководню, призначається для обігріву безокисного дослідної методичної печі. Установа забезпечила тривалу і безперервну очищення газу від сірководню.

Основними недоліками методу є викид сірководню в атмосферу і велика витрата соди. Тому більш доцільно застосовувати спосіб з тепловою регенерацією поглинаючого розчину. При цьому регенерація поглинального розчину здійснюється парою низької температури (68 – 70 °С) при вакуумі в регенераторі 600 – 650 мм рт. ст. [9].

Технологічна схема очищення газу за цим методом зображена на рис.2.1. Цей метод заснований на поглинанні сірководню 2 – 3 % розчином кальцинованої соди, що протікає за наступною формулою [9]:





- 1 – скруббер; 2 – регенератор; 3 – вентилятор; 4 - відведення повітря і сірководню; 5 – збірник регенованого розчину; 6 – збірник насиченого поглинального розчину; 7 – насос насиченого поглинального розчину;
- 8 – насос регенованого поглинального розчину; 9 – резервний насос;
- 10 – штуцер для відведення повітря і сірководню; 11 – підвідний газовий штуцер; 12 – трубопровід для спуску відпрацьованого розчину в каналізацію;
- 13 – трубопровід насиченого поглинального розчину; 14 – трубопровід регенованого поглинального розчину

Рисунок 2.1 – Технологічна схема виділення сірководню з газу за содовим методом [9]

Основним апаратом установки є порожнистий скруббер з об'ємним відцентровим розпилювачем, що приводиться в обертання електродвигуном. Газ на очищення надходить з газоходу через вентиль вежі. Витрата газу контролюється діафрагмою. Насичений розчин надходить в вежу з газгольдеру через вентиль і ротаметр. Температура і тиск у вежі контролюється термометром і манометром. Очищений газ відводиться через газохід в змішувач, куди надходить також і повітря; далі газова суміш надходить в піч. Відпрацьований розчин з вежі надходить до друку та насосом подається на рециркуляцію.

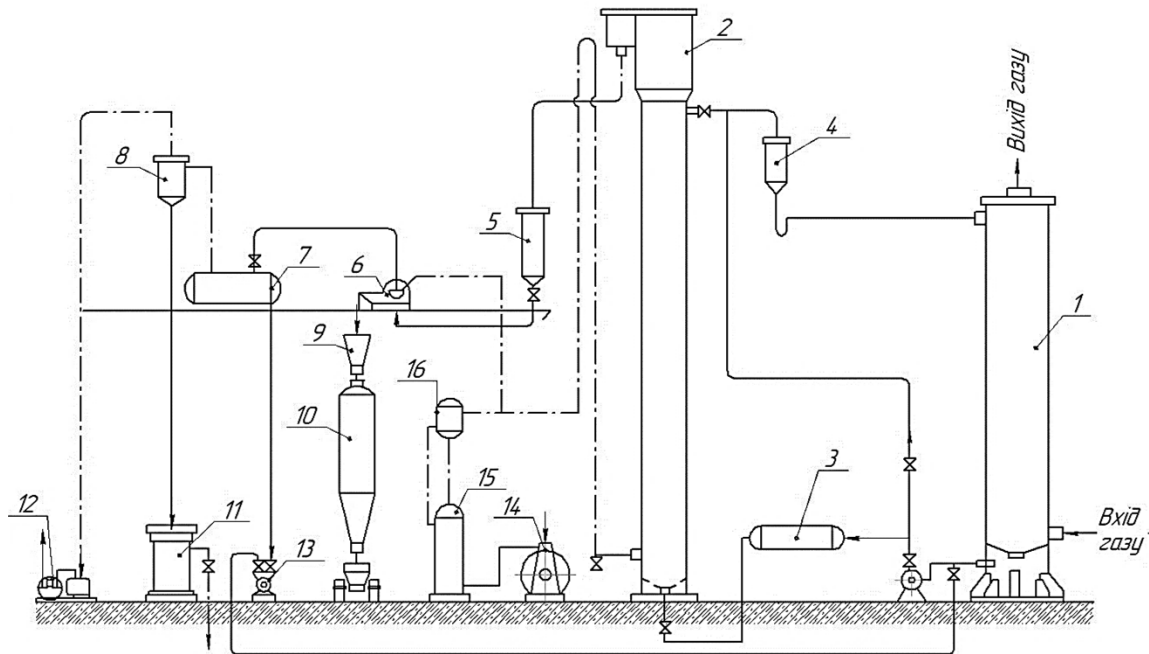
Відомий спосіб очищення паливних газів від сірководню з одержання дрібнодисперсної сірки [10], який включає абсорбцію сірководню поглинальним розчином, що містить кальциновану соду, хінгідронну смолу і натрію тіосульфат, регенерацію поглинального розчину киснем повітря, виділення регенованого розчину від одержаної сірки та рециркуляцію його на абсорбцію сірководню.

Для очищення паливних газів від сірководню застосовують поглинальний розчин з високою концентрацією кальцинованої соди 10-70 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ступінь очищення паливних газів від сірководню становить 95 – 99%. Хінгідронну смолу одержують олігомеризацією хінгідрону в спеціальних умовах. [11]. Для корегування складу поглинального розчину (забезпечення постійності складу і обмеження вмісту натрію тіосульфату) частину регенованого поглинального розчину виводять з одержаною сіркою і заміняють свіжим поглинальним розчином, який містить кальциновану соду і хінгідронну смолу, але не містить натрію тіосульфату.

Але в поглинальному розчині після його регенерації завжди присутній певний залишковий вміст абсорбованого сірководню, якому відповідає парціальний тиск сірководню над розчином. Під час очищення паливних газів від сірководню таким розчином відбувається потрапляння сірководню в очищений газ, що створює залишкову концентрацію сірководню в ньому. Тому застосування для очищення паливних газів від сірководню

регенерованого поглинального розчину з наявним над ним парціальним тиском сірководню не дає змоги досягти потрібних ступеня очищення паливних газів від сірководню 99,9 – 99,99 % та залишкової концентрації сірководню в них не більше 0,007 г/м<sup>3</sup> [12].

Миш'яково-лужний метод очищення газу від сірководню застосовується в двох варіантах: миш'яково-содовому і миш'яково-аміачному. Технологічні схеми і апаратура миш'яково-содового і миш'яково-аміачного способів однакові, тому одна і та ж установка може працювати без істотних змін як по одному, так і по іншому способу. Приклад такої схеми зображений на рис. 2.2.



- 1 – скруббер; 2 – регенератор; 3 – підігрівач; 4 – напірний бак; 5 – піносбирач;  
 6 – вакуум-фільтр; 7 – вакуум-збірник; 8 – краплевідділювач; 9 – бункер;  
 10 – автоклав; 11 – барометричний збірник; 12 – вакуум-насос; 13 – насос;  
 14 – компресор; 15 – повітрязбірник; 16 – масловідділювач

Рисунок 2.2 – Технологічна схема роботи апарату миш'яково-лужного способу очистки [13]

Миш'яково-содовий метод дає змогу отримання елементарної сірки , котру можна реалізувати як товарний продукт. За таким способом в якості відходу також отримується тіосульфат (гіпосульфат), але при цьому зменшується вихід сірки [13].

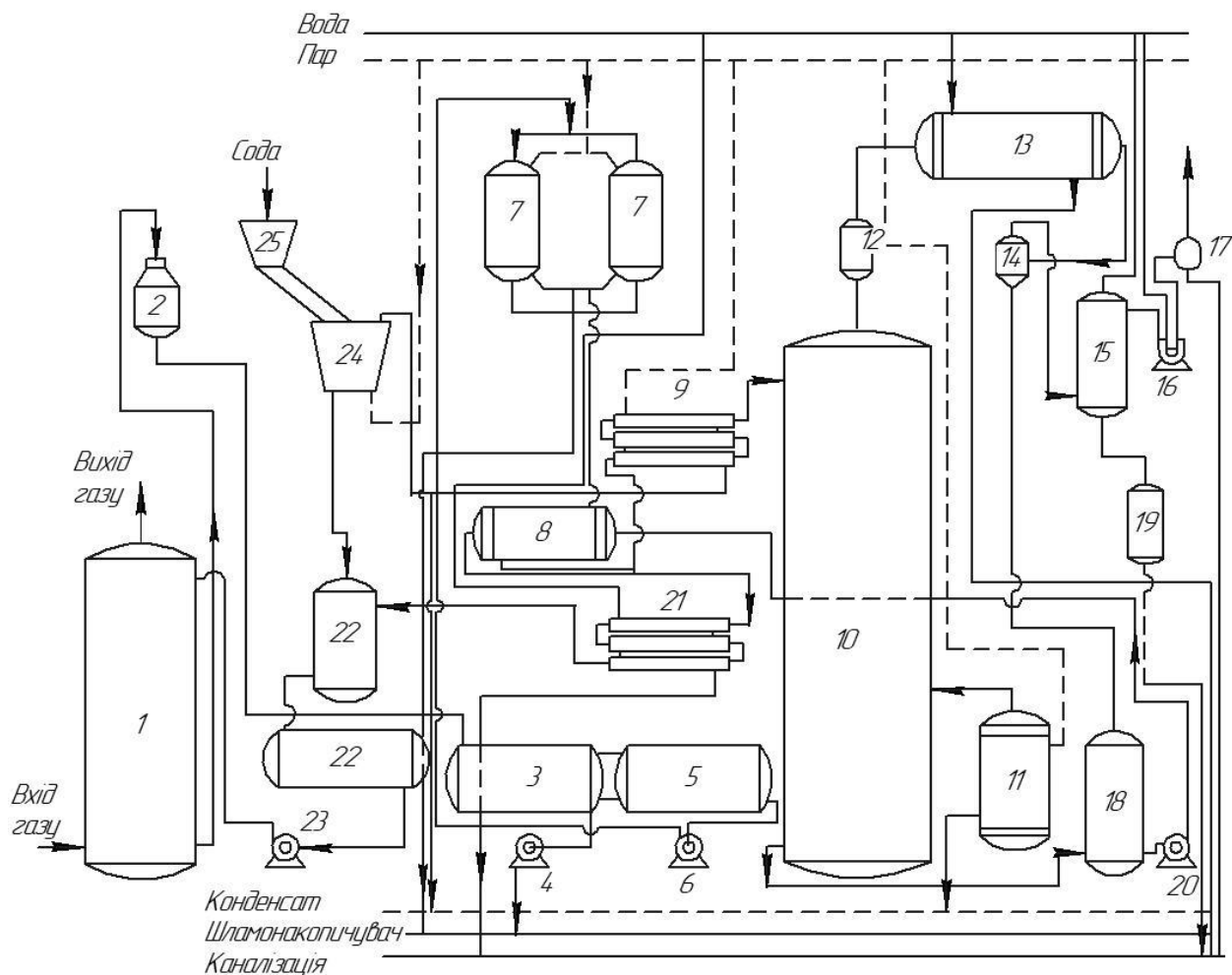
В умовах атмосферного тиску миш'яковосодовий спосіб (двоступеневий) забезпечує ступінь очищення газу від  $H_2S$  92 – 98%; при содовому і поташному способах ступінь очищення досягає 90%. Схема роботи за цим методом зображена на рис. 2.2.

Під тиском ступінь очищення в останніх двох способах підвищується, тому більш ефективним способом є більш вдосконалений вакуум-содовий і вакуум-поташний методи (рис.2.3) з терморегенерацією поглинаючої розчину, які виконуються за аналогічною технологічною схемою і з апаратним оформленням [14].

За цими методами регенерація розчину здійснюються за низької температури в вакуумі, а вловлений сірководень перетворюється в сірчану кислоту за методом каталізу. Ступінь очистки може досягати 90%.

Газ подається в скруббер, який зрошується 4 – 5% -ним розчином соди при 30 °С. Сірководень, а разом з ним вуглекислота і синильна кислота, яка присутня в газі в невеликих кількостях (0,5 – 1,2 г/м<sup>3</sup>), абсорбуються, утворюючи солі. Витрата соди становить близько 0,15 кг на 1 кг вилученого сірководню. [15]

Лужні (карбонатні способи). Цей метод знайшов застосування в ряді країн через порівняну дешевизну процесу і низької вартості одержуваної сірки. При регенерації сірководень виділяється у вигляді концентрованого газу. Цей концентрований газ можна використовувати для отримання сірчаної кислоти шляхом спалювання сірководню. Можливо також використання його для отримання елементарної сірки шляхом каталітичного окислення. Поглиначем служать розбавлені водні розчини  $Na_2CO_3$  (30 г/л) або  $K_2CO_3$ .



- 1 – абсорбер; 2 – розширювач; 3 – відстійник; 4 – насос; 5 – ємкість відпрацьованого розчину; 6 – насос; 7 – фільтр; 8 – теплообмінник;
- 9 – підігрівач; 10 – регенератор; 11 – циркуляційний підігрівач;
- 12 – бризковловлювач; 13 – конденсатор-холодильник;
- 14 – фазорозділювач; 15 – конденсатор змішаний; 16 – ротаційний мокрий компресор; 17 – вологовідділювач; 18 – проміжна ємкість;
- 19 – барометричний бачок; 20 – відцентровий насос; 21 – холодильник;
- 22 – витратні ємкості регенованого розчину; 23 – насос; 24 – ємкість свіжого розчину; 25 – бункер для соди

Рисунок 2.3 – Технологічна схема виділення сірководню з газу за вакуум-содовим методом [14]



Вакуум-карбонатні (ВК) сіркоочистки також є відносно стійкими до зниження величини  $H_2S/CO_2$ , так як принцип таких установок передбачає уловлення не більш десяти відсотків  $CO_2$ , що містяться в коксовому газі. Однак навіть при такому рівні селективності зниження абсолютної кількості сірководню в окремих випадках призводить до неможливості підтримання стабільного горіння кислого газу в котлах при отриманні сірчаної кислоти. Підвищення селективності вилучення сірководню посприяє зросту теплонапруженості топочного простору котла та дозволяє ефективніше використовувати додатковий підвід тепла за рахунок спільного спалювання кислого та коксового газів. При нестачі сірководню у кислому газі, низька температура продуктів горіння після топки печі-котла обмежує введення в технологічний газ достатньої кількості охолоджуючого повітря, а це не дозволяє досягти надлишку кисню по відношенню до  $SO_2$ , що необхідне для протікання процесу каталітичного окислення останнього в  $SO_3$ .

При використанні кислого газу ВК-процесу для отримання сірчаного амонію пониження значення  $H_2S/CO_2$  в коксовому газі призводить як до неможливості отримання товарної продукції необхідної концентрації.

Присутність  $CO_2$  є основною умовою отримання кондиційного продукту. Однак слід враховувати, що надмірне підвищення селективності вилучення  $H_2S$  призводить до зниження ступеня очистки коксового газу від сірководню, що в більшості випадків неприпустимо. [15]

Найбільші проблеми в цьому плані чекають сіркоочистки коксового газу з застосуванням моноетаноламіна (МЕА), так як подібні установки майже повністю затримують  $CO_2$ .

Залізоціанідні способи засновані на окисленні  $H_2S$  суспензією комплексних сполук залізоціанідів в аміачних розчинах. Технологічна схема процесу, апаратура поглинання  $H_2S$  і регенерації розчину аналогічні процесам і апаратам миш'яковолужних способів очищення газів від  $H_2S$  в яких міститься  $NH_3$ .

Нікелевий спосіб за технологічною схемою і влаштуванню апаратури близький до залізолужних методів. Як поглинач застосовується 2% -ний розчин кальцинованої соди з добавкою  $\text{NiSO}_4$ , який служить каталізатором для окислення сірководню в елементарну сірку. Даний метод можна застосовувати для очищення газів, що не містять  $\text{HCN}$  (нафтові, генераторні та водяні гази), з якої  $\text{NiSO}_4$  дає стійкості не регенеровані з'єднання. Ступінь вилучення сірководню з газів цим способом досягає – 95%, вихід елементарної сірки – 85%.

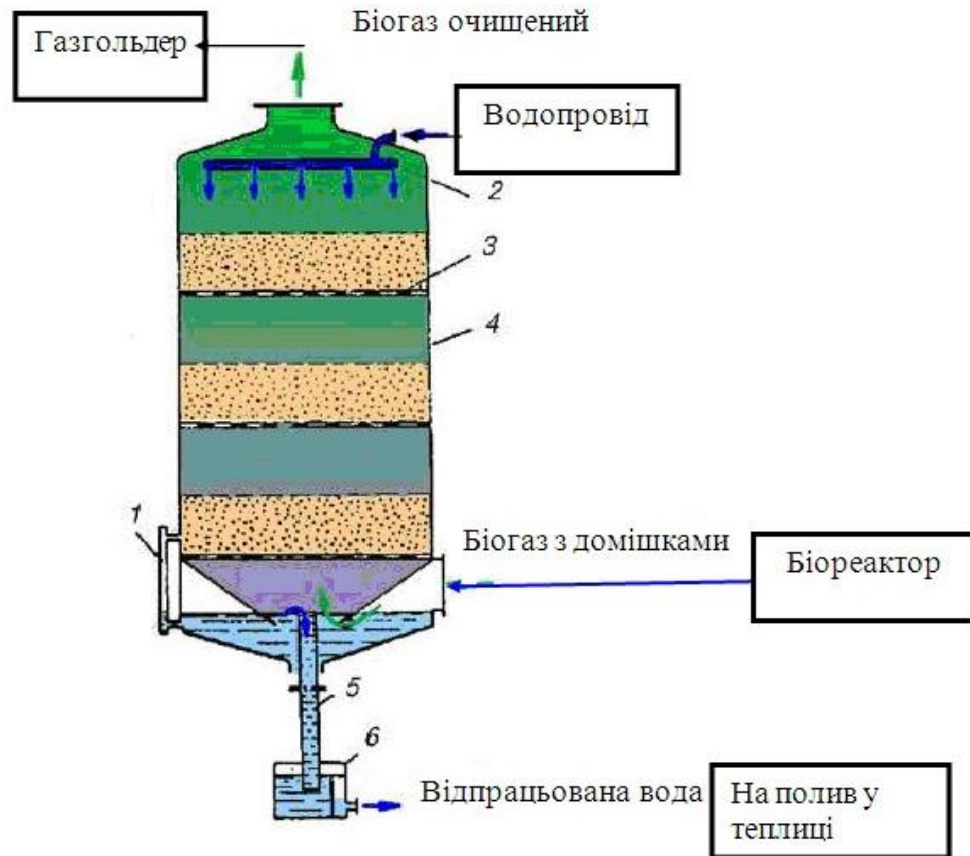
За ступенем очищення газу і простоті оформлення кращим в порівнянні з вищеописаними є етаноламіновий спосіб, при якому досяжна очищення газу до слідів сірководню.

Для очищення газів від сірководню розчинами етаноламінів застосовують розчини етаноламінів (аміноспиртів), що мають лужні властивості і при взаємодії з кислотами утворюють солі [16]. Використовують водяні розчини етаноламіна  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , діетаноламіна  $(\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2)_2\text{NH}$  і триетаноламіна  $(\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2)_3\text{N}$ . Найсильнішою основою серед етаноламінов є моноетаноламін, який широко застосовується в промисловості для очищення газів. Сірководень абсорбується цими розчинами з утворенням сульфідів і бісульфідів. Ці з'єднання при температурі вище  $100^\circ\text{C}$  дисоціюють з виділенням  $\text{H}_2\text{S}$ .

При одночасному вмісті в газах сірководню та діоксину вуглецю розчинність кожного компонента в поглиначі зменшується. Незважаючи на те, що поглинальна здатність розчину етаноламіну відносно  $\text{H}_2\text{S}$  у присутності  $\text{CO}_2$  знижується коефіцієнт абсорбції  $\text{H}_2\text{S}$  значно вищий, ніж  $\text{CO}_2$ , і можлива вибіркова абсорбція сірководню з газу, що містить діоксид вуглецю (рис.1.4). Поглинальна здатність абсорбенту зростає зі зниженням температури і підвищенням тиску.

При підвищенні температури і зниженні тиску рівновага хімічних реакцій, що протікають при абсорбції, зрушується вліво. На цьому заснована регенерація розчину моноетаноламінів, насиченого кислими газами при

абсорбції. Насичений розчин нагрівають, при цьому відбувається розкладання хімічних сполук і десорбція кислих газів з розчину, супроводжувана також випаровуванням з розчину води.



1 – водомірне скло; 2 – розподілювач; 3 – колосникові решітки; 4 – чавунні царги; 5 – переливна труба; 6 – збирач

Рисунок 2.4 – Принципово-технологічна схема водяного очищення біогазу від домішок [17]

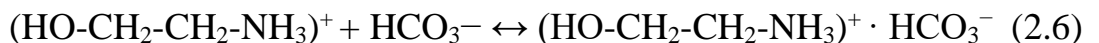
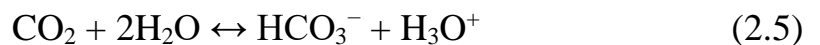
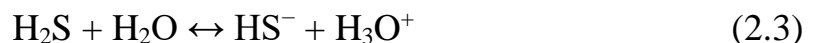
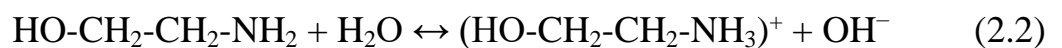
Відомо, що розчини етаноламінів викликають корозійне руйнування устаткування у певних умовах, особливо при високих ступенях насичення кислими газами. Подібно до розчинів аміаку, вони руйнівні діють на мідь, цинк і їхні сплави. Тому апарати і труби, що стикаються з розчинами амінів, не можна виготовляти з цих металів. У киплячих водяних розчинах етаноламіну маловуглецеві сталі також піддаються корозії під дією  $\text{CO}_2$ .

Присутність у розчинах моноетаноламінів сторонніх домішок збільшує швидкість корозії вуглецевої сталі. Тому необхідно застосовувати якомога більш чистий моноетаноламін і систематично піддавати очищенню поглинальний розчин шляхом його перегонки за наявності луку.

У промисловості на установках з очищення кислих газів як абсорбент, в основному, застосовується моноетаноламін (МЕА), а також діетаноламін (ДЕА). [18]

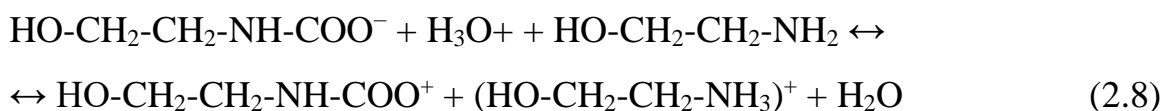
Хемосорбційні способи, серед яких амінові є найважливішими, знайшли широке застосування для очищення вуглеводневих газів від сірководню та інших кислих компонентів. Кожен з них характеризується як достоїнствами, так і відомими недоліками. У промисловості для вибору методу значну роль відіграє комерційна і технічна доступність аміну, при цьому фізико-хімічні характеристики поглинювального розчину також мають велике значення.

Для МЕА-способу хемосорбентом є водний розчин моноетаноламіна з вмістом 15 – 30% мас. Більш високий вміст МЕА застосовують тільки при використанні високоефективних інгібіторів корозії. Реакція МЕА з сірководнем і діоксидом вуглецю протікає за наступними реакціями:



Первинні і вторинні аміни (МЕА і ДЕА), на відміну від теоретичних, здатні вступати в безпосередню взаємодію з  $\text{CO}_2$  з утворенням карбамат за схемою:





Розчини MEA забезпечують тонку очистку газу від  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CO}_2$  в широкому діапазоні концентрацій. MEA легко регенерується, хімічно стабільний і в порівнянні з іншими амінами мало поглинає вуглеводні.

Істотними недоліками MEA є його відносно висока реакційна здатність по відношенню до органічних сполук сірки, що містяться в газі, і висока корозійна активність його розчинів. Крім цього, відзначено, що реакція MEA з  $\text{H}_2\text{S}$  може протікати в присутності слідів кисню з утворенням регенерується з'єднання тіосульфата етаноламіну.

MEA порівняно легко окислюється спочатку з утворенням  $\alpha$ -аміноальдегіда, потім гліцину, гліколевої, щавлевої і, нарешті, мурашиної кислот. Ці кислоти також призводять до корозії з утворенням нерозчинних сполук заліза.

Крім того, при попаданні в аміновий розчин органічних кислот в абсорбері на першій стадії утворюються амінові мила, що викликають сильне піноутворення.

Аміди карбонових кислот практично не піддаються регенерації і випадають з розчинів насиченого і регенерованого амінів в зонах охолодження, тобто утворюють тверді опади на внутрішніх поверхнях теплообмінників. Крім того, розчини амідів також є однією з причин спінування в абсорбері.

Температурні умови регенерації розчинів MEA обмежені, з одного боку, досить високим тиском насичених парів, прискоренням побічних реакцій і, з іншого боку, важкою для регенерації через низьку константи дисоціації сульфиду MEA і інших з'єднань при відносно низьких температурах. Цим, в свою чергу, обумовлена відносно висока залишкова концентрація  $\text{H}_2\text{S}$  в регенерованому розчині MEA.

Таким чином, при всіх перевагах – достатньої глибини очищення, малої абсорбції вуглеводнів - процес МЕА має ряд істотних недоліків:

- освіту необоротних хімічних сполук МЕА з COS, CS<sub>2</sub> і O<sub>2</sub>;
- великі втрати від випаровування; низька ефективність по меркаптанам; неселективність до H<sub>2</sub>S у присутності CO<sub>2</sub>;
- піноутворюваність в присутності рідких вуглеводнів, інгібіторів корозії і механічних домішок [18].

ДЕА-процес очищення газів позбавлений ряду недоліків, властивих МЕА. Зокрема, цей процес використовується для очищення газів, що містять COS і CS<sub>2</sub>, так як утворює з ними з'єднання, легко гідролізуються при підвищених температурах з виділенням H<sub>2</sub>S і CO<sub>2</sub>.

Існує два різновиди ДЕА-процесу – звичайний ДЕА-процес (концентрація ДЕА в розчині 20 – 25%, поглинальна здатність 0,6 – 0,8 моль/моль) і ДЕА-SNPA-процес (концентрація ДЕА в розчині 25 – 35%, поглинальна здатність 1 – 1,3 моль/моль). Перший зазвичай використовують при парціальному тиску кислого газу в сирому вуглеводневому газі 0,2 МПа і вище, другий - при парціальному тиску вище 0,4 МПа.

Швидкість реакцій ДЕА нижче, ніж МЕА, крім того, продукти реакції ДЕА з COS і CS<sub>2</sub> практично повністю гідролізуються. Тому розчини ДЕА на відміну від МЕА забезпечують тонку очистку газу в присутності COS і CS<sub>2</sub>. ДЕА хімічно стабільний в умовах очищення газу, порівняно легко регенерується і має низький тиск насичених парів. Розчин ДЕА спінюється в меншій мірі, ніж розчин МЕА.

Недоліками ДЕА-способу є більш низька поглинальна здатність розчину та висока питома витрати абсорбенту. Таким чином, найбільш важливими перевагами ДЕА-способу в порівнянні з МЕА-способом є:

- забезпечення тонкого очищення газів в присутності COS, CS<sub>2</sub> і важких вуглеводнів;
- легке регенерування насиченого абсорбенту внаслідок меншої міцності хімічних зв'язків з'єднань, що утворюються;

- діетаноламін має більш низький тиск насичених парів, що забезпечує менші втрати з кислим газом в десорбері;

- абсорбція проводиться на 10-20 °С вище, ніж в МЕА-процесі, що дозволяє запобігти вспінення розчину при очищенні газу з підвищеним вмістом важких вуглеводнів [19].

Аналіз світової практики показує, що спостерігається тенденція заміни МЕА на більш ефективний абсорбент – метил-діетаноламін (МДЕА). Переваги МДЕА (третинного аміну) порівняно з МЕА (первинний амін) полягають в меншій корозійній активності, що дозволяє застосовувати більш концентровані розчини МДЕА (30 – 50%) порівняно з МЕА (12 – 18%).

Економічність процесу очищення визначається, в основному, витратою тепла на регенерацію розчину етаноламіну. Зниження витрати тепла на регенерацію розчину в різних технологічних схемах МЕА очищення виконується різними шляхами [19].

Також проводять адсорбцію газів, що містять сірководень розчинами ціанаміду кальцію, яка протікає з великою швидкістю. Ступінь поглинання сірководню з коксового газу в механічному абсорбері досягала 98 – 99%.

При цьому в розчині утворювалася тіосечовина, яка відокремлювалася від  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  г на фільтрі і після кристалізації являла собою стандартний продукт.

Очищення газів від сірководню з отриманням сульфід амонію. Водний розчин аміаку є гарним поглиначем сірководню. Взаємодія  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{S}$  протікає за рівняннями:



Однак цей метод досі не знайшов практичного застосування внаслідок складності і дорожнечі регенерації сульфідних сполук амонію з поверненням аміаку в процес.

Усунення дорогої і складної операції (регенерації розчину з поверненням аміаку в процес) робить цей метод економічно рентабельним.

Зазначений метод забезпечує повне очищення газу від сірководню з одночасним отриманням сульфіду амонію.

Стандартні методики ґрунтуються на хімічних реакціях, що протікають у рідкій фазі, фізичній абсорбції і наступній хімічній конверсії. Вони мають декілька недоліків: велика витрата реагентів, корозія устаткування, застосування високої температури і тиску тощо. У результаті такі технології мають дуже високу ціну. Альтернативою для здешевлення такого роду технологій є застосування біокаталітичної безреагентної технології (рис. 2.5) [20].

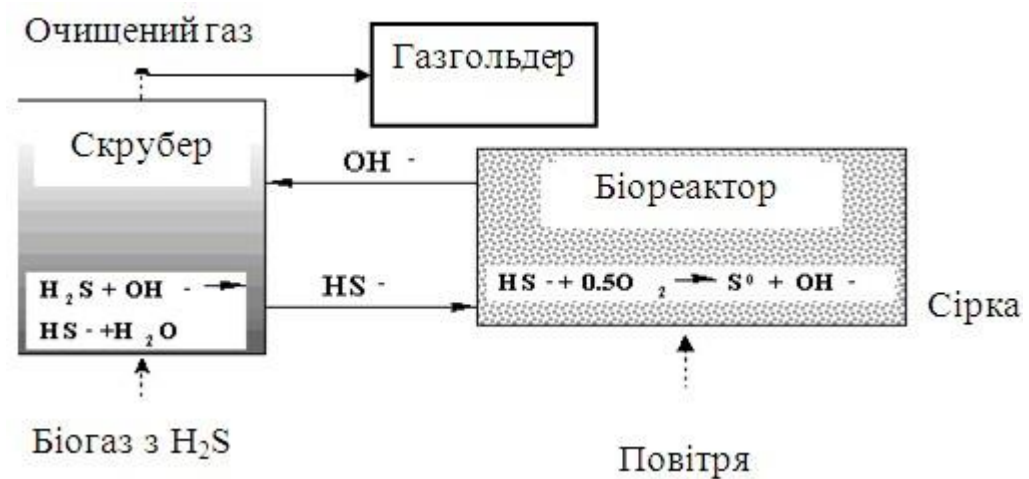


Рисунок 2.5 – Технологічна схема біокаталітичної технології очищення біогазу від сірководню [20]

У скрубєрі сірководень взаємодіє зі слабколужним розчином (рН 8.0...8.5), в якому відбувається абсорбція  $H_2S$ . Потім рідина зі скрубєра надходить у мікроаеробний реактор, що містить клітини бактерій, які у м'яких умовах окислюють сульфід до елементарної сірки з регенерацією слабколужної рідини для повернення в скрубєр. Елементарна сірка



видаляється, і рідина повертається в скруббер для абсорбції наступної порції  $H_2S$ .

Переваги запропонованої технології порівняно з традиційними методами:

- практично безреагентний характер (необхідні тільки деякі солі для життєдіяльності бактерій);
- дешевизна;
- практично замкнутий цикл і мінімум стічних вод;
- основний кінцевий продукт (сірка) може бути легко повторно використаний (для виробництва сірчаної кислоти);
- процес проходить при температурі  $(15...25)^\circ C$  і нормальному тиску [20].

## 2.2 Сухі методи очистки газів від сірководню

Сухі способи очистки від сірководню застосовують при невисокій концентрації  $H_2S$  у газі – до  $6 - 7,5 \text{ г/м}^3$  (приблизно  $0,4 - 0,5$  об'ємних %), максимум до  $10 - 12 \text{ г/м}^3$  ( $0,6 - 0,8$  об'ємних %) [21]. У якості сухих поглиначів в промисловості широкого розповсюдження отримали гідрат окису заліза та активоване вугілля, а в окремих випадках марганцеві руди.

Перевагою сухої очистки газу активованим вугіллям і гідроокисом заліза є висока ступінь очистки. Переваги активованого вугілля перед гідроокисом заліза полягають в меншому гідравлічному опорі очисної апаратури та її меншою металоємністю, крім того на виході має більш чисту сірку.

Очистка окисом феруму (болотною рудою). Цей метод ще називають ящичковим очищенням [22]. Сутність цього методу полягає в тому, що газ пропускають через тверду сипучу масу, яка містить  $Fe(OH)_3$ . При цьому сірководень вступає в реакцію з  $Fe(OH)_3$ , утворюючи  $Fe_2S_3$  і  $FeS$ .

Недоліки методу:

- одночасно в газ подається невелика кількість повітря з тим, щоб вміст кисню в ньому не перевищувало 1%, який окисляє сірку, що міститься в  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  і  $\text{FeS}$  і утворює знову гідрат окису заліза;

- схема процесу вельми громіздка; для установок великої продуктивності необхідна велика площа;

- операції по зміні окису заліза трудомісткі і тривалі;

- витяг сірки з відпрацьованого окису заліза для можливості повторного використання останньої представляє значні труднощі, причому одержувана сірка сильно забруднена домішками. Гази з високим вмістом сірководню необхідно попередньо піддати очищенню за допомогою інших процесів для видалення основної кількості сірководню.

Для процесу ящикової очищення застосовують природні окисні руди і гідратованих оксиди заліза. Можна застосовувати також штучні очисні маси, одержувані осадженням окису заліза на інертному носії. Дуже важливе значення при цьому методі очищення має активність і поглинальна ємність очисної маси.

Очистка газу від сірководню гідроокисом заліза може бути рекомендована для установок невеликої продуктивності, а також для переробки газу, що містить вуглеводні, котрі впливають на роботу даної системи.

Методи адсорбції і абсорбції дозволяють тільки концентрувати сірководень, витягнутий з газу, що очищається. Для отримання товарних продуктів, що містять сірку, необхідно поєднання цих процесів з процесами окислення сірководню. Окислювальні методи очищення газу від сірководню засновані на тому, що сірководень є відновником і легко може бути окислений до елементної сірки, оксидів сірки, сульфідів і сульфатів, сірчаної кислоти [23].

Очищення газу від сірководню активованим вугіллям полягає в тому, що газ пропускається через шари активованого вугілля з добавкою до газу кисню і деякої кількості аміаку, що слугує каталізатором [24]. При цьому на

поверхні вугілля протікає реакція між сірководнем і киснем з утворенням елементарної сірки:



Температура при адсорбції не повинна перевищувати 40° С. Виділена сірка забиває пори активованого вугілля, поступово знижуючи його активність. Регенерація вугілля проводиться обробкою його розчином сірчистого амонію, який екстрагує сірку з пор вугілля з утворенням полісульфідів. Регенований вугілля після вилучення адсорбованої сірки і продування паром (для видалення залишків розчину сірчистого амонію) знову застосовується для газоочистки. Витрата активного вугілля становить 10 – 12 кг на 1 т сірки і більше. Вихід елементарної сірки при регенерації вугілля досягає 95% від вмісту в газі.

Перевагами способу є висока ступінь очищення і одночасне вилучення з газу органічних сірчистих сполук, а також можливість отримання товарної сірки високої якості.

До недоліків даного способу відносяться: періодичність процесу, що викликає громіздкість сіркоочисної установки, необхідність великих витрат на придбання значної кількості активованого вугілля для первинного завантаження системи і можливість застосування способу лише для очищення малосірчаного газу, а якому вміст сірководню не повинен перевищувати 3 – 5 г/м<sup>3</sup>. Для отримання такої оптимальної концентрації сірководню в газі перед очисткою застосовують повернення частини очищеного газу для розбавлення газу, що поступає. За такої рециркуляції частини газу декілька збільшується витрата енергії [25]. Також такий спосіб очистки на активованому вугіллі може бути рекомендований для крупних установок, в котрих окупаються затрати на встановлення та експлуатацію складної системи регенерації вугілля й отримання сірки, а також досягається рентабельність установки. Присутність і вихідному газі вищих вуглеводню

безповоротно погіршує роботу установки й скорочує термін роботи активованого вугілля.

Адсорбційно-каталітичні методи застосовують для очищення промислових викидів від діоксиду сірки, сірководню і сіро-органічних сполук. Каталізатором окислення діоксиду сірки в триоксид і сірководню в сірку служать модифікований добавками активоване вугілля та інші вуглецеві сорбенти. У присутності парів води на поверхні вугілля в результаті окислення  $\text{SO}_2$  утворюється сірчана кислота, концентрація якої в адсорбенті становить в залежності від кількості водяної пари при регенерації вугілля від 15 до 70%.

Активаторами цієї каталітичної реакції служать водяна пара і аміак, що додається до очищенню газу в кількості  $\sim 0,2 \text{ г/м}^3$ . Активність каталізатора знижується в міру заповнення його пір сіркою і коли маса S досягає 70 – 80% від маси вугілля, каталізатор регенерують промиванням розчином  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Промивної розчин полісульфіду амонію розкладають гострою парою з отриманням рідкої сірки [26].

В даний час популярний метод каталітичного окислення отруйних органічних сполук та оксиду вуглецю в складі газів, що відходять з використанням діючих каталізаторів, що не вимагають високої температури запалювання, наприклад металів групи платини, нанесених на носії. Каталітичні методи розповсюджуються завдяки повному очищенню газів від токсичних домішок (до 99,9%) при відносно невеликих температурах і типовому тиску, а також при дуже малих первинних концентраціях домішок. Дані методи дозволяють утилізувати реакційну теплоту, тобто створювати енерготехнологічні системи. Конструкції каталітичної очистки прості в експлуатації і малогабаритні [27].

Широко поширений спосіб каталітичного окислення токсичних органічних сполук та оксиду вуглецю в складі газів, що відходять із застосуванням активних каталізаторів, що не вимагають високої температури спалювання, наприклад металів групи платини, нанесених на носії.

У промисловості застосовують також каталітичне відновлення і гідрування токсичних домішок у вихлопних газах. На селективних каталізаторах гідруються CO до  $\text{CH}_4$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , оксиди азоту - до  $\text{N}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  та інші. Застосовують відновлення оксидів азоту в елементарний азот на паладієвому або платиновому каталізаторах.

Каталітичні методи набувають все більшого поширення завдяки глибокому очищенню газів від токсичних домішок (до 99,9%) при порівняно невисоких температурах і звичайному тиску, а також при дуже малих початкових концентраціях домішок. Каталітичні методи дозволяють утилізувати реакційну теплоту, тобто створювати енерготехнологічні системи. Установки каталітичного очищення прості в експлуатації і малогабаритні.

Недолік багатьох процесів каталітичної очистки - утворення нових речовин, які підлягають видаленню з газу іншими методами (абсорбція, адсорбція), що ускладнює установку і знижує загальний економічний ефект.

Перспективним сухим методом є окиснення виробничих газів, що містять сірководень – озonom. Для ще більшого пришвидшення реакцій можливе проведення гетерогенного окиснення сірководневмісного газу озonom за наявності ефективних сорбентів каталізаторів. Використання озону дозволяє проводити більш глибоку та швидку очистку при порівняно низькій температурі – 25 °C. Цей метод ще називають плазмoxімічним, він ґрунтується на пропусканні через високовольтний розряд повітряної суміші з шкідливими домішками [28].

Озон – екологічно чистий окиснювач, який має високу реакційну здатність в реакціях з неорганічними і органічними сполуками, що є перевагою для проведення реакцій окиснення при низьких температурах [29].

Також даний спосіб дозволяє проводити очистку газу, що містить досить низькі концентрації сірководню. Тому доцільно встановлювати його після інших більш грубих очисних апаратів [30].

Недоліком даного способу є невисока ефективність способу очищення при температурах вище 20 °С через зменшення часу періоду напіврозпаду озону з ростом температури, наявність додаткового генератора озону. Період напіврозпаду озону в повітрі становить 30 – 40 хв. Підвищення температури і зниження тиску збільшують швидкість переходу озону  $O_3$  в  $O_2$ . При великих концентраціях  $O_3$  процес може носити вибуховий характер. Контакт озону навіть з малими кількостями органічних речовин, деякими металами або їх оксидами прискорює перетворення  $O_3$  в  $O_2$ . [31].

### 2.3 Висновки до розділу та постановка завдання

Аналіз існуючих способів очищення показав, що найбільш простими і дешевими способами очищення газів, що відходять, від сірководню є адсорбційні, засновані на сорбції сірководню на активних вугіллі і цеолітах, або на окисленні киснем повітря на активованому вугіллі. А також, що сірководень окислюється під дією кисню, але процес йде досить повільно, тому перспективним способом для швидкого очищення виробничих газових викидів від сірководню є окислення його озоном. Однією з можливих технологій реалізації цього способу є обробка газів стримерним розрядом в полях високої напруженості.

Надалі в роботі будуть опрацьовані наступні задачі:

- Порівняти ймовірність протікання реакцій окиснення сірководню киснем та озоном при зміні температури процесу.
- Встановити найбільш вірогідні продукти реакції, які отримуються при окисненні сірководню киснем та озоном.
- Розробити конструкцію лабораторної установки для знешкодження сірководню озоном.

- Провести експериментальні дослідження процес знешкодження сірководню в полях високої напруженості.
- Встановити залежність ефективності окиснення сірководню озоном від технологічних параметрів процесу.
- Розробити заходи з охорони праці та техногенної безпеки, які необхідно дотримуватися під час проведення експериментів.

### РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

З аналізу існуючих технологій знешкодження сірководню, який приведено в розділі 1, випливає, що найбільш перспективним методом очищення сірководневмісного газу є окиснення його озоном, зокрема в полях високої напруженості.

Згідно цього було поставлено завдання – встановити умови для проведення високоефективного окиснення сірководню стримерним розрядом.

#### 3.1 Початкові реагенти

З метою виконання поставлених завдань в експериментальних дослідження необхідно використовувати наступні реактиви: кадмій хлористий  $\text{CdCl}_2$ , (ГОСТ 4330-76. Реактивы. Кадмий хлористый 2,5-водный. Технические условия); кислота соляна  $\text{HCl}$ , «хч» (ГОСТ 3118 –77. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия); кадмій оцетовоокислий  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (ГОСТ 5824-79. Кадмий уксуснокислый 2-водный. технические условия); натрію гідроксид  $\text{NaOH}$ , «х.ч» (ГОСТ 4328-77. Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия); йод (ГОСТ 4159-79. Реактивы. Йод. Технические условия); натрій сульфуротіоат (тіосульфат натрію)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 244—76. Натрия тиосульфат кристаллический. Технические условия); крохмаль розчинний (ГОСТ 10163—76. Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия); вода дистильована (ГОСТ 6709—72. Вода дистиллированная. Технические условия); сульфід заліза  $\text{FeS}$ , «ч.д.а.» (ГОСТ 9485-74. Реактивы. Железо (III) серно-кислое 9-водное. Технические условия); сульфід натрію  $\text{Na}_2\text{S}$ , «ч.д.а.» (ГОСТ 4166-76. Реактивы. Натрий



серноокислий. Технические условия); хлорид натрію NaCl (ГОСТ 4233-77. Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия); п'ятиокис фосфору P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, «ч.д.а» (ГОСТ 24024.12-81. Фосфор и неорганические соединения фосфора. Методы определения сульфатов); гідросульфід калію HKS (ГОСТ 246-76. Гидросульфит натрия технический. Технические условия); калій йодистий, «х.ч.», (ГОСТ 4232-74. Реактивы. Калий йодистый. Технические условия); п-диметил-п-фенилендіамін дігідрохлорид, «ч.д.а» (МРТУ 6-09-635-63); натр їдкий, «х.ч.», (ГОСТ 2263-79. Натр едкий технический. Технические условия); азотна кислота, (ГОСТ 4461-67); срібло азотнокисле, «х.ч.», (ГОСТ 1277-75. Реактивы. Серебро азотнокислос. Технические условия); метиловий червоний, (ГОСТ 4919.1-77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов); ацетон, (ГОСТ 2603-79. Реактивы. Ацетон. Технические условия); етиловий спирт, (ГОСТ 5963-67. Спирт этиловый пищевой 95 %-ный. Технические условия); сірчана кислота, (ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия); хромовий ангідрид, «ч.д.а», (ГОСТ 2548-77. Ангидрид хромовый технический. Технические условия); силікагель марки АСК.

### 3.2 Напрацювання сірководню

Напрацювання сірководню проводиться шляхом розкладення сульфідів металів кислотою [32]. Сульфід натрію та заліза при дії соляної кислоти виділяють сірководень:



Отриманий сірководень може містити деякі домішки, що утворюються з домішок початкових реагентів; миш'яковистий водень, двоокис вуглецю, а

також водень, хлористий водень та повітря. Не рекомендується застосовувати для розкладення сульфідів сірчану кислоту, так як вона частково відновлюється в двоокис сірки, котра забруднює газ.

Отриманий газ піддають хімічній очистці для видалення усіх домішок, окрім кисню та водню. Наявність останніх в багатьох випадках не заважає проведенню препаративних або дослідницьких робіт. Для отримання чистого газу сірководень конденсують, а потім проводять фракційну дистиляцію в високому вакуумі.

Для отримання сірководню використовують апарат Кіппа з боковим затвором, який з'єднаний з системою очистки газу. Остання включає дві промивні склянки с 20 та 10%-им розчинами соляної кислоти відповідно, дві промивні склянки з водою та дві промивні склянки з розчинами гідросульфат калію. Для осушення газу до системи приєднують послідовно дві колонки: одну з хлоридом кальцію та іншу з п'ятиокисом фосфору.

Всі частини установки повинні бути з'єднані шляхом шліфів. В якості змазки для шліфів і кранів рекомендується застосовувати вазелін.

В нижній резервуар прибору вносять необхідну кількість сульфиду натрію або сульфиду заліза, а в верхню наливають 20%-вий розчин соляної кислоти. З'єднують прибор с системою очистки і осушують газ та повільно приливають кислоту до сульфиду. Перші порції газу випускають в тягу, після достатньої продувки апаратури для витіснення з неї повітря газ збирають і зберігають.

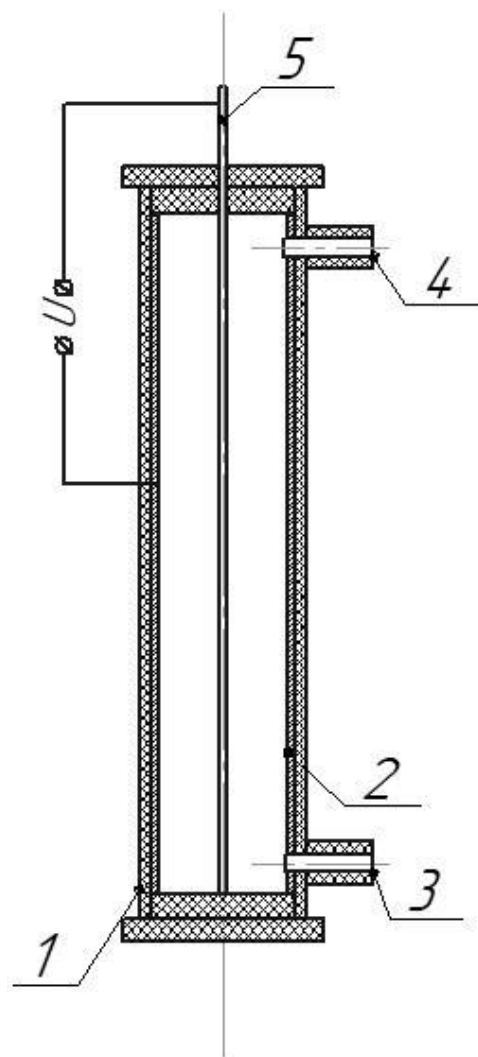
Газ містить ще невелику кількість домішок кисню та азоту. Якщо необхідно. Сірководень концентрують для подальших експериментів.[32]

### 3.3 Напрацювання озону

Знешкодження сірководню відбувається у реакційній камері (рис.3.1, рис.3.2).



Рисунок 3.1 – Каталітична камера



- 1 – пластиковий корпус;
- 2 - вхідний патрубок;
- 3 - вихідний патрубок;
- 4 - мідна оплітка; 5 - дротяний електрод

Рисунок 3.2 – Схема реакційної камери

При подачі імпульсів напруги на електрод (5) утворюється стримерний розряд. Час обробки газу стримерним розряд в реакційній камері був у 0,5 - 3 секунди, амплітудне значення напруги 100 кВ, тривалість переднього фронту  $\tau_f$  50нс. В результаті дії стримерного розряду на газоповітряну суміш відбувається утворення озону за наступними формулами:



#### 3.4 Методика визначення концентрацій сірководню йодо-метричним методом

Методика призначена для визначення концентрацій сірководню в димових газах температурою 20 – 45 °С, відносною вологістю 30 – 80 % і вмістом сірководню в проміжках 50 – 25000 мг/м<sup>3</sup>. Також в досліджуваному газі має бути відсутнім пил.

В основі методу лежить ГОСТ 22387.2-83 [32]. Метод оснований на поглинанні сірководню розчином підкисленого хлористого кадмію (для знешкодження заважаючого впливу меркаптанів) і послідуєчим йодометричному визначенні утвореного сульфїду кадмію в поглинальному розчині. Поглинальний розчин для уловлення сірководню має бути слаболужним (рН 8).

Проведення відбору проб. Пробу газу відбирають з газоходу за допомогою газозабірної трубки, довжиною не менше 1/6 діаметра трубопроводу, через штуцер, встановлений на горизонтальній ділянці, обраному з урахуванням безпеки робіт і зручності пробовідбору. Пробовідбірні лінії повинні бути виготовлені з корозійностійкого матеріалу.

Застосовують сталеві, алюмінієві або скляні трубки, які приєднують одним кінцем встик до поглинальної склянки. Місце відбору проб в зимових умовах повинно бути утепленим. Перед відбором проби пробовідбірні лінії повинні бути продуті випробуванним газом через трійник, встановлений перед входом в поглинальні склянки.

Для уловлювання сірководню з викидів газової промисловості в дві поглинальні склянки заливають поглинальні розчини: по 50 мл 10% -ного розчину хлористого кадмію і по 15 мл розчину концентрацією 0,1 моль/л соляної кислоти.

Склянки з'єднують послідовно встик гумовими або поліетиленовими муфтами; вхідну трубку першої склянки під'єднують встик до джерела випробуваного газу, а вихідну трубку другої з'єднують з газовим лічильником, якщо тиск в досліджуваній системі перевищує 1500 мм рт. ст. Якщо ж тиск менше 1500 мм рт. ст., до газового лічильника під'єднують електроаспіратор або користуються як спонукач витрати водяним аспіратор. Перевіряють герметичність зібраної схеми.

Досліджувана проба газу аспірується з об'ємною витратою не більше 20  $\text{дм}^3/\text{год}$  так, щоб насичення розчин в другій склянці залишався прозорим. Для газів віскозного виробництва необхідно відібрати на аналіз 5 – 10  $\text{дм}^3$ ; для газової промисловості 0,1 – 0,2  $\text{дм}^3$  при середній концентрації сірководню 25000  $\text{мг}/\text{м}^3$  (ГОСТ 17556-81) [33]. Під час відбору проб реєструють температуру і тиск і визначають обсяг пропущеного газу газовим лічильником або за обсягом води, що витекла з аспіратора при його використанні.

Після закінчення пропускання газу поглинальні склянки від'єднують від пробовідбірної лінії, лічильника і аспіратора, закривають заглушками і переносять до лабораторії. Термін зберігання проби не більше 5 год.

### **Аналіз проб**

Вміст першої поглинальної склянки переносять в конічну колбу, ретельно обмивають стінки склянки дистильованою водою, зливаючи її в ту

ж колбу. У колбу піпеткою доливають 10 мл розчину йоду і, переконавшись в надлишку йоду по бурому забарвленню розчину, поміщають колбу в тепле місце на 5 хв, додають 10 мл НС1 (1:1) і титрують надлишок йоду розчином тіосульфату натрію до світло-жовтого забарвлення розчину, доливають 1 мл розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення.

Друга поглинальна склянка є контрольною. При виявленні в ній сірководню досвід слід повторити. Аналогічно роблять титрування поглинаючої розчину без пропускання газу.

### **Обробка результатів вимірів.**

Концентрацію сірководню ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) обчислюють за формулою:

$$C = \frac{(V_1 - V_2) a \cdot 17 \cdot 1000}{V_0}, \quad (3.5)$$

де  $V_0$  – об'єм проби газу, приведений до нормальних умов (0° та 760 мм рт. Ст.), дм<sup>3</sup>;

$V_1$  – об'єм розчину 0,1 або 0,01 моль/л тіосульфату натрію, витрачений на титрування поглинального розчину без пропускання газу, мл;

$V_2$  – об'єм розчину 0,1 або 0,01 моль/л тіосульфату натрію, витрачений на титрування поглинального розчину після пропускання досліджуваного газу, мл;

$a$  – молярна концентрація розчину тіосульфату натрію, моль/л;

17 – молярна маса еквівалента сірководню, г/моль.

Об'єм газу за нормальних умов ( $V_0$ , дм<sup>3</sup>) розраховується за формулою:

$$V_0 = \frac{273 V_r (P + AP)}{760(273 + t)}, \quad (3.6)$$

де  $V_r$  – об'єм пропущеного через поглинач газу при умовах відбору,  $\text{дм}^3$ ;

$P$  – атмосферний тиск;

$AP$  – надлишковий тиск (розрідження) у лічильника або водного аспіраатора, виміряне при відборі з гозоходу,  $\text{мм рт. ст.}$ ;

$t$  – температура газу перед вимірювачем витрати в момент відбору проби,  $^{\circ}\text{C}$ . [34]

### 3.5 Визначення концентрацій озону

Концентрації озону визначаються фотометричним методом. Визначення основане на реакції озону з йодистим калієм з виділення йоду, котрий з солянокислим диметил-п-фенилендіаміном утворює окрашений продукт. Метод дозволяє визначати концентрації озону від  $0,05 \text{ мг/м}^3$ .

#### **Проведення відбору проб.**

Повітря аспігується зі швидкістю  $0,5 - 1 \text{ л/хв}$  через поглинальний пристрій, що містить  $10 \text{ мл}$   $1\%$ -го розчину йодистого калію.  $5 \text{ мл}$  проби з поглинального пристрою вносять в пробірку, прибавляють  $0,5 \text{ мл}$   $0,02\%$ -го розчину солянокислого деметилпарафенилендіаміна. Розчин перемішують і через  $10 \text{ хв}$  фотометрують в кюветах с товщиною шару  $10 \text{ мм}$  при довжині хвилі  $490 \text{ нм}$  у порівнянні з контролем, який готують одночасно і аналогічно пробам. Вміст озону в аналізованому об'ємі визначають по попередньопобудованому графіку. Для побудови графіка готують шкалу стандартів згідно [35].

В усі пробірки шкали добавляють по  $0,5 \text{ мл}$   $0,02\%$ -го розчину солянокислого диметилпарафенилендіаміну, перемішують. Через  $10 \text{ хв}$  заміряють оптичну щільність розчинів і будують графік. Шкалою стандарті можна користуватися для візуального визначення. В цьому випадку її готують в колометричних пробірках одночасно з пробамі.

### Обробка результатів.

Для визначення озону можна також використовувати штучну шкалу стандартів, приготовану згідно [35].

Концентрацію озону в мг/м<sub>3</sub> повітря X визначають по формулі:

$$X = \frac{G \cdot V_1 \cdot 0,189}{V \cdot V_{20}}, \quad (3.7)$$

де G – кількість йоду, знайдена в аналізованому об'ємі, мкг;

V<sub>1</sub> – загальний об'єм проби, мл;

V – об'єм проби, взятий для аналізу, мл;

V<sub>20</sub> – об'єм повітря, взятий для аналізу, приведений до стандартних, л;

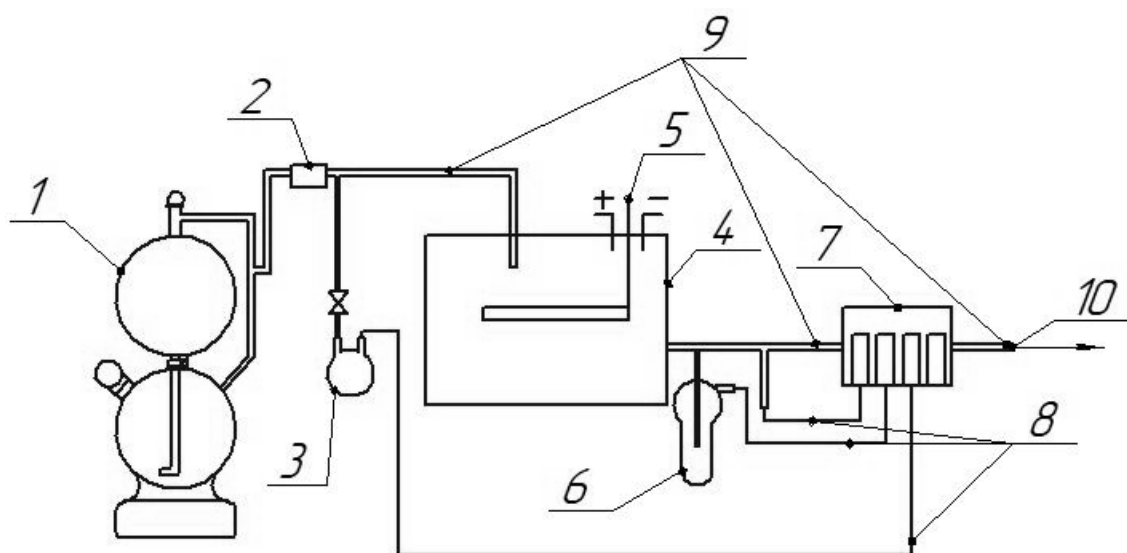
0,189 – коефіцієнт перерахунку йоду на озон.

При використанні штучної стандартної шкали на коефіцієнт не перемножують.[35]

### 3.6 Установка для проведення дослідження

Під час практики була розроблена схема лабораторної установки зображена на рис.3.3.





1 – апарат Кіппа; 2 – підігрівач газу; 3 – установка для визначення концентрацій сірководню; 4 – камера для очищення газу; 5 – подача стримерного напруги; 6 – установка для визначення концентрацій озону; 7 – електроаспіратор; 8, 9 – трубопровід; 10 – вихід очищеного газу

Рисунок 3.3 – Схема основної лабораторної установки

Напрацювання сірководню для експерименту буде відбуватися в апараті Кіпа (1). У верхню частину апарату наливають соляну кислоти, а в нижні поміщають необхідну кількість сульфідів натрію або заліза. Соляна кислота подається в нижню частину за допомогою крана. Продуктом реакції є сірководень, який далі потрапляє на очистку, а також хлорид натрію, що випадає в осадок.

Утворений газ проходить через підігрівач (2) для дослідження впливу температури на ступінь очистки.

Концентрації сірководню визначаються йодометричним методом двічі: після апарату Кіппа та на виході з камери, де відбувається очищення (4).

Для напрацювання озону доцільно використовувати стримерний розряд, який буде створюватись безпосередньо в камері для очищення газу. Концентрації озону визначаються фотометричним методом.

### 3.7 Математична обробка результатів даних

Достовірність вимірів проводили згідно методики, наведеній в [36].

При рішенні даної задачі використовують обчислювальний метод  $k^2$  – критерій Пірсона (метод найменших квадратів).

Різниця між емпіричним розподіленням і теоретичним, згідно закону нормального розподілення, характеризується величиною  $k^2$ :

$$k^2 = \sum_{i=1} \frac{(h_i - nP_i)^2}{nP_i}, \quad (3.8)$$

де  $i$  – кількість інтервалів групування;

$h_i$  – абсолютна емпірична частота;

$n$  – загальна кількість значень, що спостерігаються;

$P_i$  – вірогідність попадань значень в  $i$ -й інтервал;

$nP_i$  – число вимірів, що потрапили в  $i$ -й інтервал.

Для розрахунку числа значень, що потрапили в  $j$ -й інтервал, визначають середнє арифметичне вибірки  $X$  і середньоквадратичне відхилення  $S_x$ :

$$X = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j \quad (3.9)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (x_j - x)^2}{n - 1}} \quad (3.10)$$

Для кожного  $i$ -го інтервалу групування обчислюють величини  $a_i$  і  $a_{i+1}$ :

$$a_i = \frac{X_i - X}{S_x} \quad (3.11)$$

$$a_{i+1} = \frac{X_{i+1} - X}{S_x}, \quad (3.12)$$

де  $X_i$  – нижня межа  $i$ -го інтервалу;

$X_{i+1}$  – верхня межа  $i$ -го інтервалу.

По таблиці [36] визначається значення коефіцієнту  $\Phi(a_i)$  і  $\Phi(a_{i+1})$ .  
Визначають вірогідність  $P_i$  для кожного інтервалу групування за формулою:

$$P_i = \frac{1}{2} (\Phi(a_{i+1}) - \Phi(a_i)) \quad (3.13)$$

Для кожного інтервалу визначають теоретичні частоти  $nP_i$ . За формулою (3.8) знаходимо величину  $k^2$ .

Результати математичної говорять о достовірності визначення концентрацій сірководню та озону.

### 3.8 Висновки до розділу

Проаналізовано основні методи визначення концентрацій та напрацювання необхідних реагентів. Для визначення концентрацій сірководню було обрано йодометричний спосіб. Для визначення сірководню обрано фотометричний спосіб.

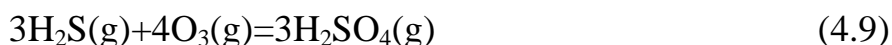
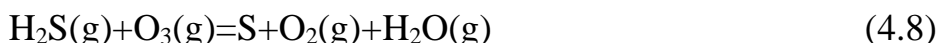
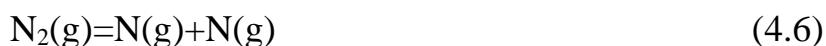
Розроблена лабораторна установка, в якій буде проводитись напрацювання озону для проведення експерименту з обробки сірководню в

полях високої напруженості. Визначені параметри газоповітряної суміші, які необхідні для проведення безпечної обробки сірковмісних газів стримерним розрядом.

## РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВИКИДІВ ВІД СІРКОВОДНЮ В ПОЛЯХ НАПРУЖЕНОСТІ

### 4.1 Термодинамічний аналіз процесу окиснення сірководню озоном та киснем

Процес окиснення озоном сірководневмісного газу відбувається за наступними можливими реакціями:



Напрямок протікання цих реакцій оцінювалось за енергію Гіббса та константам рівноваги, котрі були розраховані за допомогою комп'ютерної програми HSC Chemistry (версія 5.0). Результати розрахунку констант

рівноваги реакцій в інтервалі температур 0 – 200 °С представлені на рис. 4.1. (та дод. А)

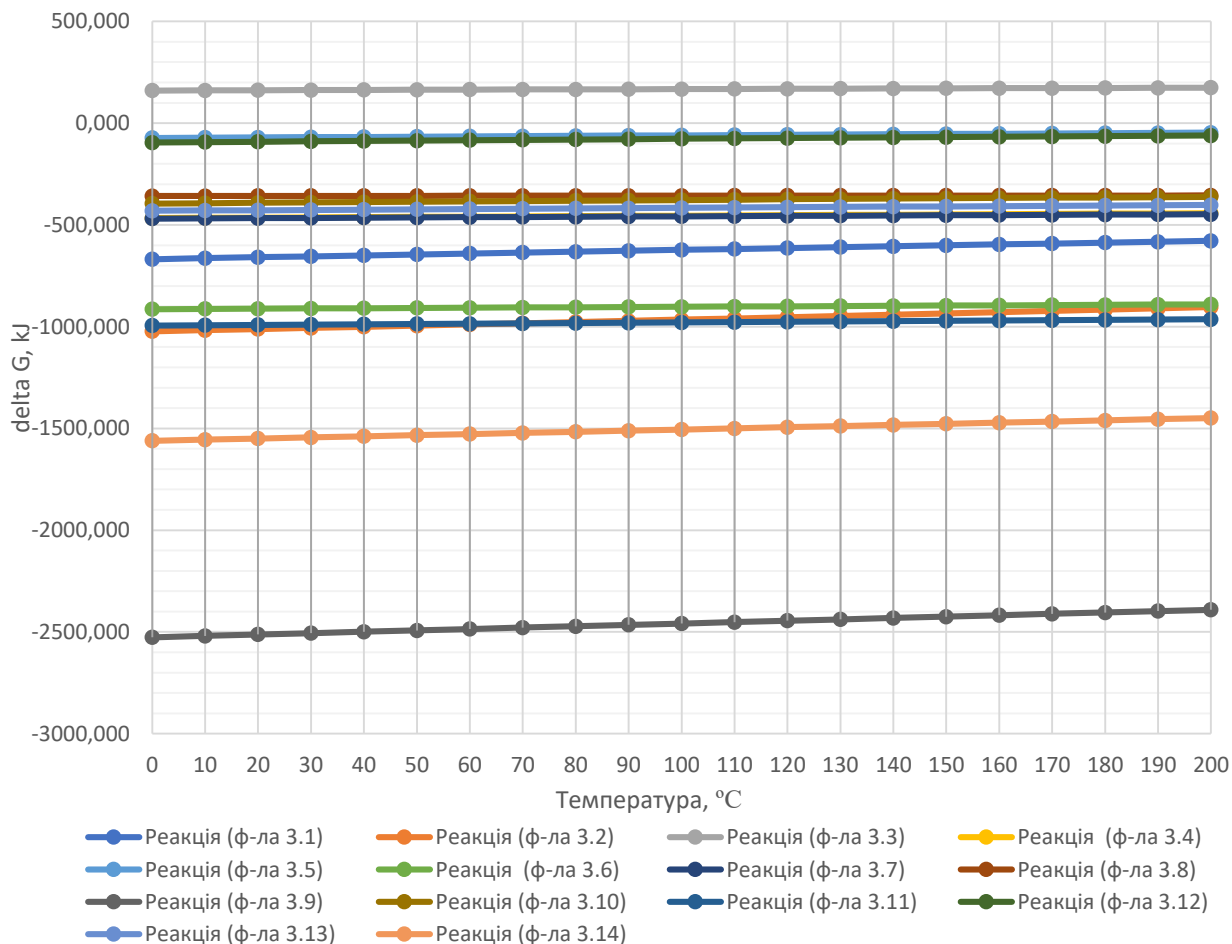


Рисунок 4.1 – Залежність енергії Гіббса реакцій від температури (0 – 200 °С)

На графіку можна спостерігати різну ймовірність протікання реакцій окиснення сірководню киснем (ф-ли 4.1, 4.2, 4.10, 4.11), озоном (ф-ли 4.8, 4.9), атомарним киснем (ф-ли 4.13, 4.14). Найкращий результат спостерігаються в випадку окиснення сірководню озоном з виділенням сірчаної кислоти (ф-ла 4.9). Процес окиснення сірководню киснем з виділення сірки має досить високий показник енергії Гіббса, тобто ймовірність протікання значно менша, порівняно з іншими реакціями.

Також на графіку можна побачити, що зі збільшенням температури зменшується показник  $\Delta G$ , але це не суттєво впливає на процес очищення на напрацювання газів.

#### 4.2 Експериментальні дослідження процесу окиснення сірководню озonom

Під час проведення експерименту було дослідження процес знешкодження сірководню з газоповітряної суміші за допомогою стримерного розряду. Початкова концентрація сірководню в газі становила 1,5 – 60 г/м<sup>3</sup>. Параметри стримерного розряду, який було застосовано для обробки газоповітряної суміші:

- обробка струмом газоповітряної суміші була у межах 1,5 – 3 секунди;
- амплітудне значення напруги 100 кВ;
- тривалість переднього фронту  $\tau_f$  50нс.

Температура газоповітряної суміші становила 22 °С, витрата повітря через камеру стримерного розряду змінювалась у межах 6 – 15 л/хв.

Таблиця 4.1 – Результати визначення впливу початкової концентрації на ефективність окиснення

Початкова концентрація, г/м <sup>3</sup>	Кінцева концентрація, г/м <sup>3</sup>	Ефективність очистки, %
5	3,1	38
10	4,8	52
20	8,3	58,5
30	10,8	64
50	14,3	71,4
60	13,5	77,5
80	15,32	80,85

За результатами експериментальних досліджень було встановлено, що збільшення початкової концентрації у газоповітряній суміші (витрата

газоповітряної суміші 15 л/хв.) призведе до збільшення ефективності знешкодження сірководню (рис. 4.2). Максимальна ступінь очищення становить 80,85 %.

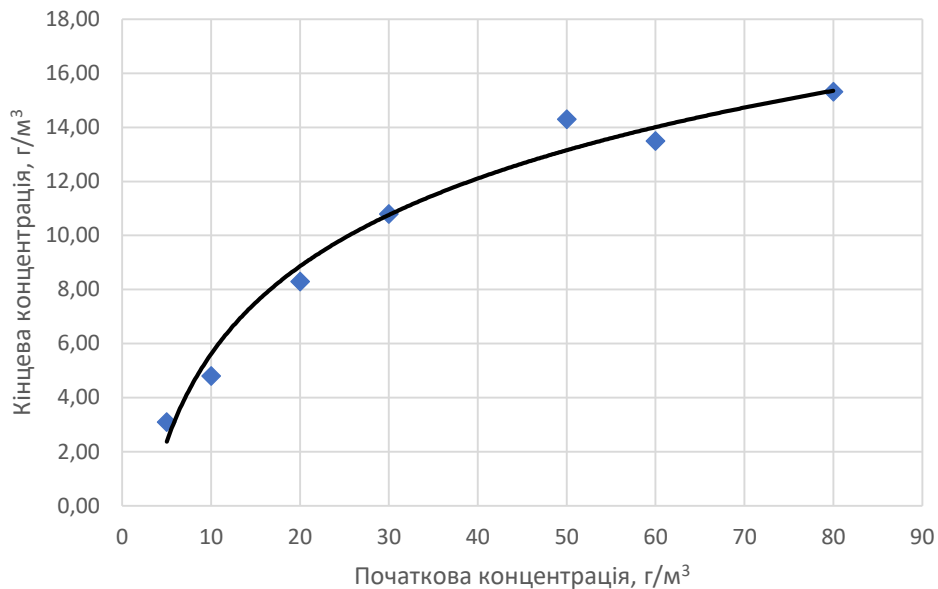


Рисунок 4.3 – Залежність кінцевого вмісту сірководню в газоповітряній суміші від початкової концентрації

При зменшенні витрати газоповітряної суміші (початкова концентрація сірководню 80 г/м<sup>3</sup>) спостерігається збільшення ефективності очищення газу від сірководню (рис. 4.4), що можливо пояснити збільшенням часу перебування газоповітряною суміші у камері стримерного розряду.

Таблиця 4.2 – Результати визначення впливу витрати газоповітряної суміші на ефективність окиснення

Витрата, л/хв	Кінцева концентрація, г/м <sup>3</sup>	Ефективність очищення, %
0	0	0
2	9.1	88,63
5	9.95	87,56
10	12.13	84,84
12	13.12	83,6
15	15.32	80,85



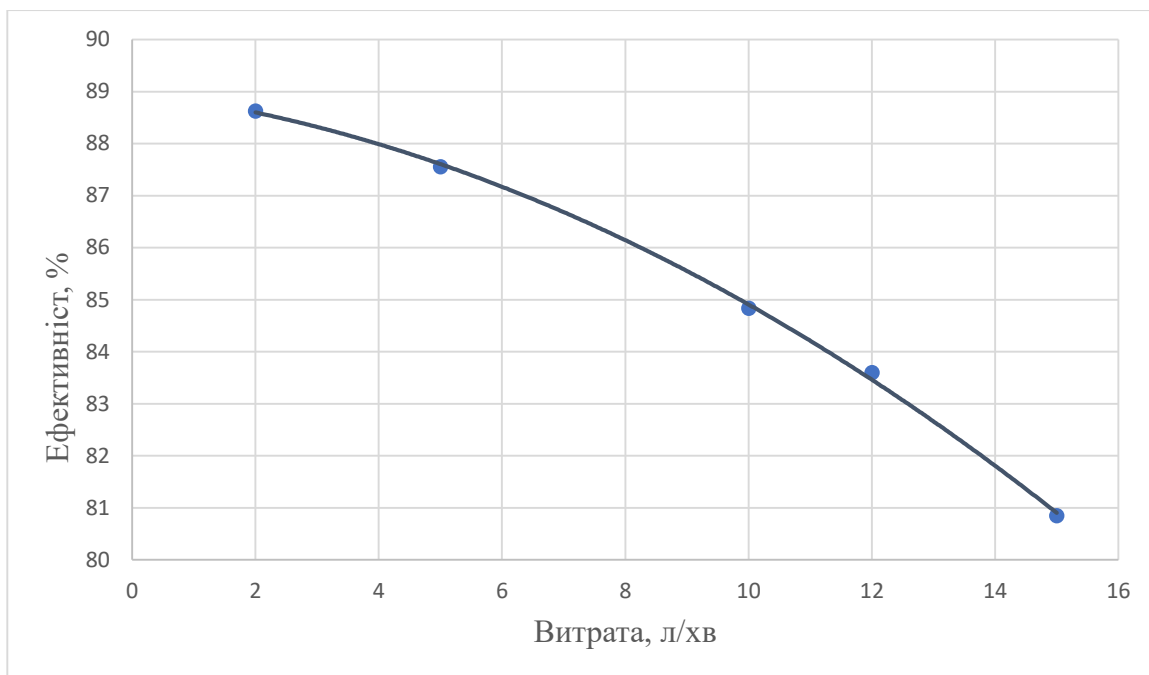


Рисунок 4.4 – Залежність ефективності очистки від витрати газоповітряної суміші

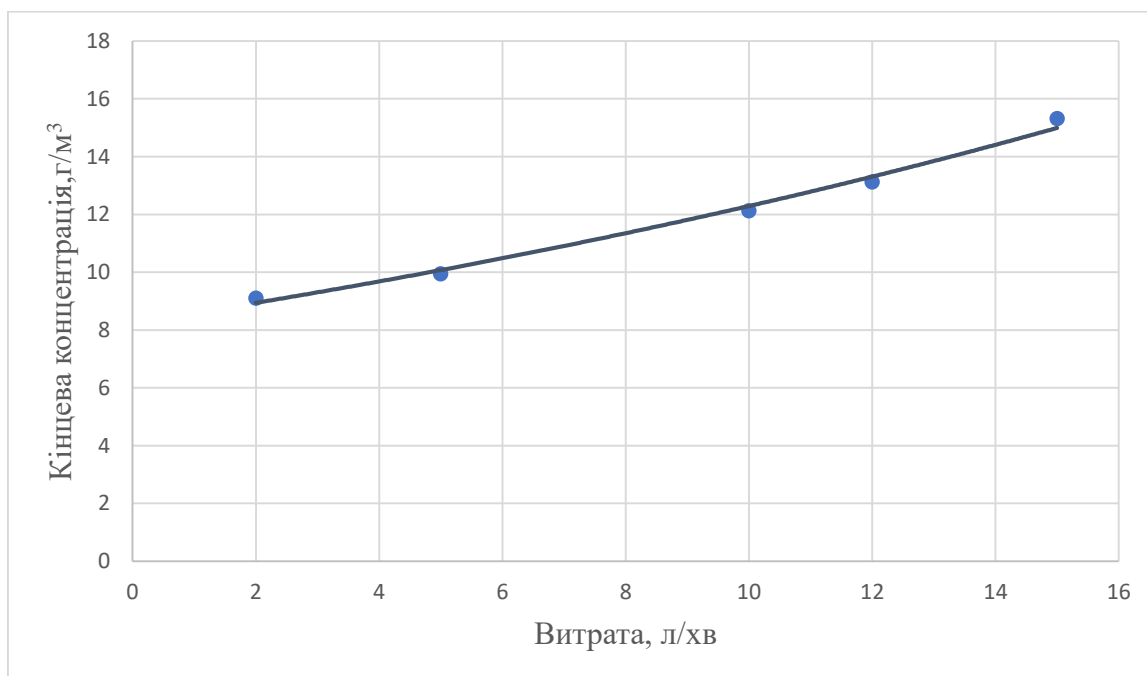


Рисунок 4.5 – Залежність кінцевої концентрації від витрати газоповітряної суміші

### 4.3 Визначення параметрів, що впливають на ефективність очищення

Під час експериментальних досліджень було визначено параметри, які можуть впливати на протікання процесу окиснення сірководню озonom та ефективність очищення газу – температура, початкова витрата газоповітряної суміші, витрати газоповітряної суміші, що впливає на час перебування газу в каталітичній камері.

У табл. 4.3 представлені значення ефективності, що можуть залежати від температури газу, що очищується та початкових концентрацій вмісту сірководню в газі.

Таблиця 4.3 – Значення ефективності, що залежать від початкової концентрації та температури

Температура, °C	Поч. конц. 7 г/м <sup>3</sup>	Поч. конц. 15 г/м <sup>3</sup>	Поч. конц. 55 г/м <sup>3</sup>	Поч. конц. 80 г/м <sup>3</sup>
20	45	61,25	74,45	80,85
50	44,2	61	73,73	80
100	45,1	61,4	74,6	81,1
200	45,6	60,9	74	80,7

На рис. 4.6 зображений графік залежності ефективності очищення газу, який може залежати від початкової концентрації та температури.

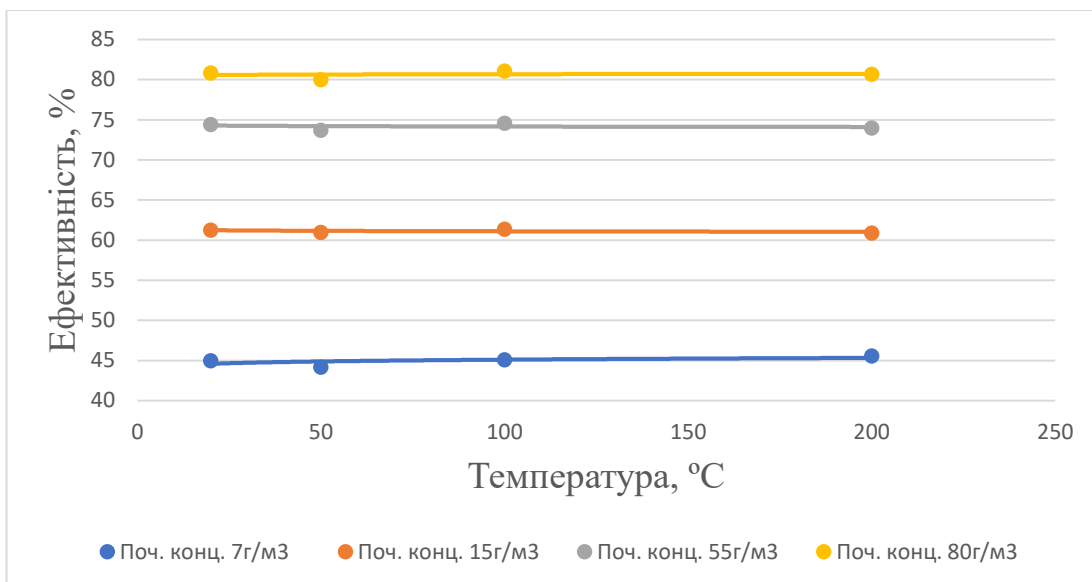


Рисунок 4.6 – Залежність ефективності від початкової концентрації та температури

Також розглядаємо залежність ефективності очистки, що може залежати від температури та витрати газоповітряної суміші, що проходить через реакційну камеру, що безпосередньо впливає на час перебування газу в камері. Графік залежності зображений на рис. 4.7.

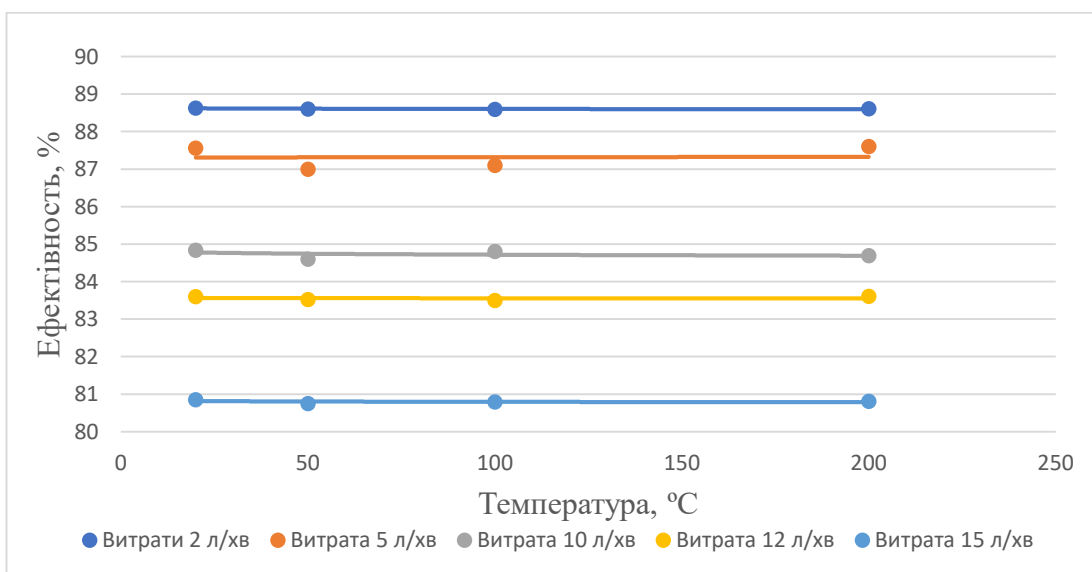


Рисунок 4.7 – Залежність ефективності очистки від температури та витрати газу

На графіках можна побачити, що зі зміною температури значення ефективності майже не відрізняються, тому вважаємо нехтуємо цим показником, та не розглядаємо його в системі параметрів, що впливають на ефективність очищення газу.

Для зручності розрахунків було обрано вважати основними параметрами, що впливають на очистку: початкову концентрацію та час перебування газу в камері.

Таблиця 4.4 – Значення ефективності при різному часі перебування сірководневмісного газу та різних початкових концентраціях

Час перебування газу в камері, сек	Поч. конц. 80 г/м <sup>3</sup>	Поч. конц. 55 г/м <sup>3</sup>	Поч. конц. 15 г/м <sup>3</sup>	Поч. конц. 7 г/м <sup>3</sup>
3,925	88,63	81,67	66,76	49,33
1,57	87,56	80,68	65,95	48,73
0,785	84,84	78,18	63,90	47,22
0,654	83,6	77,03	62,97	46,53
0,523	80,85	74,5	60,9	45

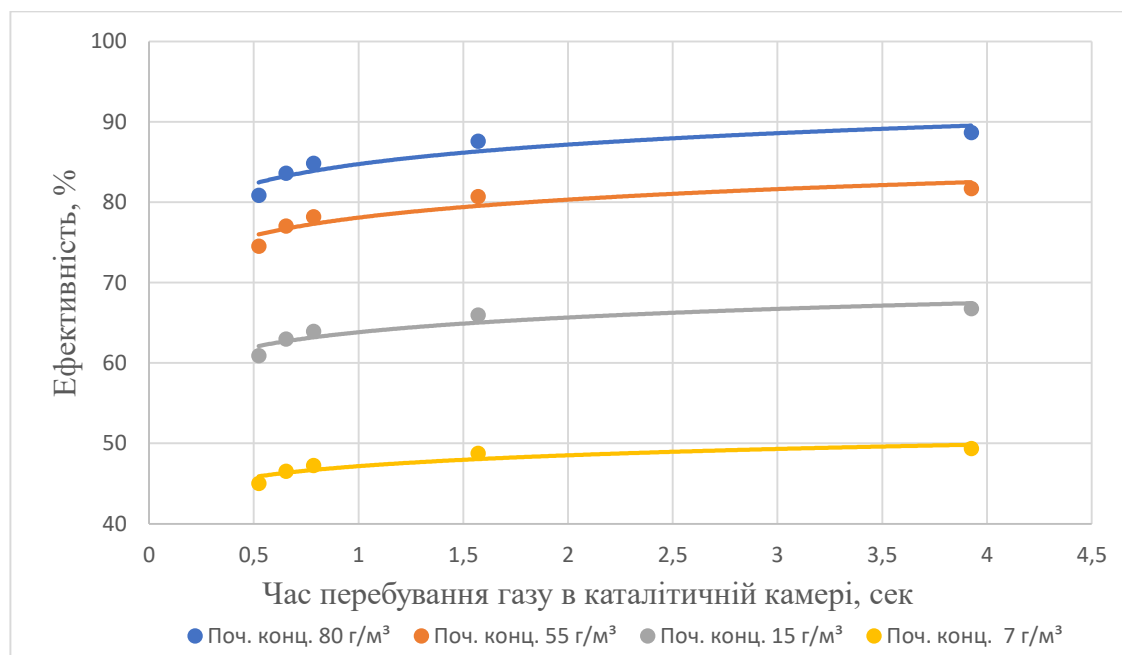


Рисунок 4.8 – Залежність ефективності від часу перебування газу в реакційній камері

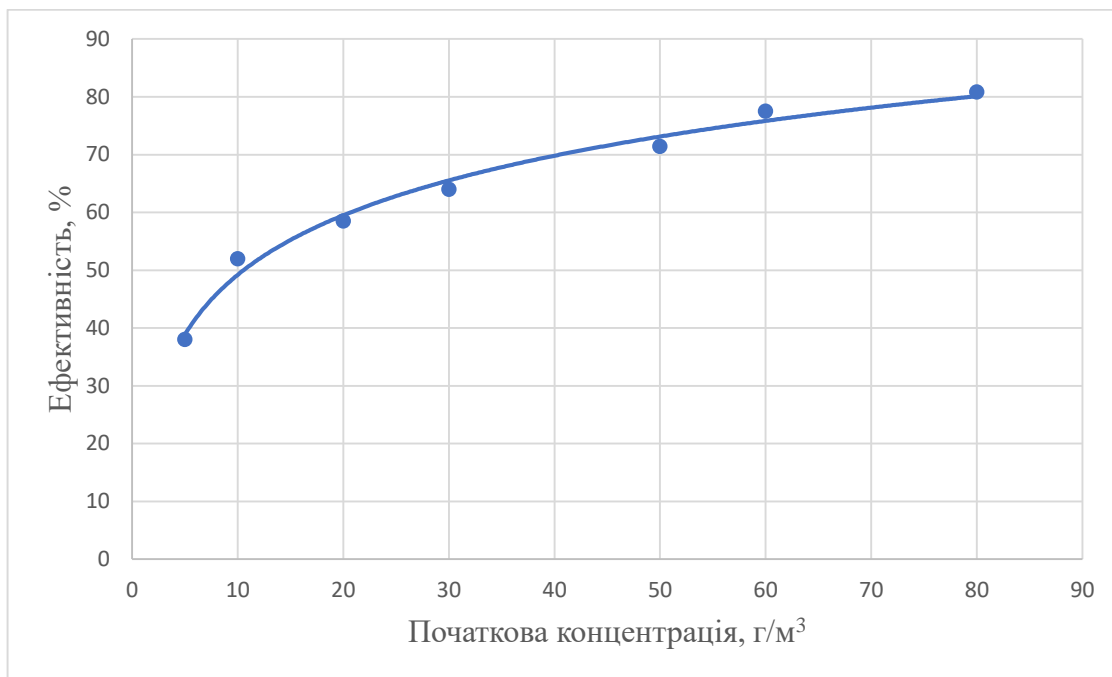


Рисунок 4.9 – Залежність ефективності очистки від початкової концентрації сірководню

На основі всіх експериментально отриманих значень можна вивести залежність кінцевої концентрації від параметрів основних обробки газу:

$$C = C_0 \cdot (1 - e^{A \cdot \tau}), \quad (4.15)$$

де  $C$  – кінцева концентрація;

$C_0$  – початкова концентрація;

$A$  – емпіричний коефіцієнт;

$\tau$  – час перебування газо-повітряної суміші в каталітичній камері.

Емпіричний коефіцієнт  $A$  розраховувався на основі практично отриманих даних, що занесені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Основні параметри для розрахунку емпіричного коефіцієнту А

Поч концентрації, г/м <sup>3</sup>	Час перебування газопітряної суміші в камері, сек			
	0,523	0,785	1,57	3,925
7	45	44,2	45,1	45,6
15	61,25	61	61,4	60,9
55	74,45	73,73	74,6	74
80	80,85	80	81,1	80,7

Формула розрахунку емпіричного коефіцієнту:

$$A = \frac{\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right)}{\tau} \quad (4.16)$$

Підставляємо відомі значення в формулу та результати розрахунку заносимо в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Значення емпіричного коефіцієнту для різних початкових концентрацій сірководню в газі та часу перебування газу в реакційній камері

Поч концентрації, г/м <sup>3</sup>	Час перебування газопітряної суміші в камері, сек			
	0,523	0,785	1,57	3,925
7	-1,527	-1,040	-0,507	-0,200
15	-0,937	-0,630	-0,311	-0,126
55	-0,564	-0,388	-0,187	-0,077
80	-0,406	-0,284	-0,133	-0,055

Знаходимо середньоарифметичне значення емпіричного коефіцієнту та підставляємо його у загальну формулу (4.15) та отримуємо загальну формулу з відомим емпіричним коефіцієнтом.

Загальна формула залежності кінцевої концентрації від основних параметрів очистки:

$$C = C_0 \cdot (1 - e^{-0,461 \cdot \tau}), \quad (4.16)$$

#### 4.4 Висновки по розділу

1. Термодинамічні розрахунки показали, щонайбільш вірогідно протікає реакція окиснення сірководню озonom з утворенням сірчаної кислоти. Також було визначено, що реакції газу з киснем протікають повільніше, ніж реакції окиснення озonom.

2. Експериментально встановлено, що ефективність каталітичної очистки газоповітряної суміші від сірководню зростає з підвищенням початкової концентрації сірководню в газі (максимальна ступінь очищення становить 80,85 % при початковій концентрації 80 г/м<sup>3</sup>), та зменшується, якщо збільшити витрату газу, що можливо пояснити збільшенням часу перебування газоповітряною суміші у камері стримерного розряду.

3. Визначено основні параметри, що впливають на ефективність очищення сірковмісних газів. Проведена математична обробка результатів експерименту та отримана залежність кінцевої концентрації від основних параметрів обробки газу.

4. Проведені експерименти та їх результати свідчать про перспективність подальших дослідно-промислових випробувань з метою підтвердження отриманих даних.

## РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

### 5.1 Характеристика потенційно небезпечних та шкідливих виробничих факторів

Дослідження, що описані у дипломній роботі проводили у хімічній лабораторії (л109). Площа кімнати, яку займає лабораторія, становить 32,5 м<sup>2</sup> і висотою 3,40 м. У приміщенні працює 3 лаборанта, тому фактичне значення площі та об'єму приміщення на одного працюючого дорівнює нормативному. У лабораторії знаходиться витяжна шафа, електроаспіратор для відбору проб повітря, джерело стримерного розряду. Реактиви зберігаються в витяжній шафі та на складі, при необхідності використовуються у лабораторії.

Під час виконання досліджень у хімічній лабораторії існує можливість впливу наступних потенційно небезпечних та шкідливих виробничих факторів: дія аерозолів та розчинів кислот та луг (HCl, CdCl<sub>2</sub>, Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, H<sub>2</sub>S, KI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, ArNO<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>); вплив електричного струму; можливість механічного травмування (падіння, удари та ін.).

Оцінка факторів виробничого та трудового процесу лаборанта у хімічній лабораторії наведена у табл. 5.2.

При постійній роботі з лугами виникають виразки на пальцях рук (після них — рубці, пітливість, вузликові дерматити). При контакті з гарячими лужними розчинами, виникають набухання і розм'якшення рогового шару шкіри рук, а згодом поступове відпадання його. Виникає стан шкіри, відомий під назвою «руки прачок». На цьому тлі легко виникають екземи, особливо у суглобових складках пальців. Нігті стають тьмяними, крихкими, відділяються від нігтьового ложа.



Соляна кислота при концентрації від 24 до 38 % має високу токсичність, в зв'язку з чим оборот кислоти подібної насиченості обмежений. Особливу небезпеку при роботі з концентрованими розчинами HCl представляють тумани, що утворюються при її контакті з повітрям, через здатність викликати ураження очей і дихальної системи. Хронічний вплив парів соляної кислоти веде до виникнення неінфекційних запальних захворювань дихальних шляхів, руйнування зубів, виразки слизової оболонки носоглотки, шлунково-кишкових розладів. При попаданні на шкіру концентрована кислота викликає хімічний опік. Смертельна доза при прийомі всередину – 15 – 20 мл концентрованої кислоти. [37]

Сульфід натрію належить до II-го класу хімічних речовин, є пожежотехнічно небезпечним. Якщо не дотримуватися належних умов зберігання, не виключені негативні наслідки. Зберігати його необхідно в закритих складських приміщеннях, найкраще в заводській тарі, а саме в спеціальних барабанах зі сталі, призначених для розміщення хімічних продуктів (але можна і в добре закритих інших ємкостях), протягом 12 місяців з дня виробництва. Якщо продукт упакований в м'які контейнери, оптимальним варіантом для зберігання є контейнерні майданчики.

Вдихання може призвести до виникнення кашлю, нежиті, тиснявою в грудній клітці, дратівливим впливом на слізні залози і, як результат, сильним слезотечею. Тому робоче приміщення в обов'язковому порядку повинно бути забезпечено приточно-витяжною вентиляцією.

Контакт зі шкірою може спровокувати сильні довго незагойні хімічні опіки, попадання в очі - стати причиною набряків, почервоніння і пошкоджень кон'юнктиви, райдужки, проникнення всередину - привести до небезпечних інтоксикацій.

При взаємодії сульфиду натрію з кислотами, буде виділятися токсичний газ з неприємним запахом - сірководень. Причому швидкість його виділення буде залежати від умов: в сухому просторі процес почне

відбуватися швидко, у вологому - поступово. Гранично допустима концентрація в повітрі робочої зони – 0,2 мг/м<sup>3</sup>. [38]

Хлорид кальцію нетоксичний, пожежо- та вибухобезпечний. Технічний хлористий кальцій CaCl<sub>2</sub> за ступенем впливу на організм людини відноситься до помірно небезпечних речовин (3-й клас небезпечності) при систематичному впливі на шкіру подразнює та висушує її, особливо подразнююче діє на слизові оболонки верхніх дихальних шляхів та очей.

Гранично допустима концентрація в повітрі робочої зони – 2 мг/м<sup>3</sup>.

Токсичних з'єднань в повітряному середовищі та стічних водах в присутності інших речовин хлористий кальцій не утворює. В організмі людини не акумулюється. [39]

Хлористий кадмій є політропом, належить до 6-го класу небезпеки [40]. При вдиханні можливе виникнення кашлю та ускладнене дихання, при потраплянні на шкіряні покриви та в очі – почервоніння та больові відчуття, при ковтанні – печіння, болі в животі, діарея, нудота та блювота.

Це не горючий матеріал, також не несе небезпеки вибуху, однак при контакті з вогнем може виділяти токсини або гази з подразнюючою дією. Для забезпечення безпеки працювати з хлоридом кадмію необхідно в спецодезії, окулярах та респіраторі.

ГДК в робочій зоні складає 0,05 мг/см<sup>3</sup>. Допустимий середньомісячний показник – 0,01 мг/см<sup>3</sup>. [41]

Тіосульфат натрію не має класу небезпеки, пожежо- та вибухобезпечний, важкогорючий, при контакті з полум'ям утворює токсичні гази (оксиди сірки і т.п.).

Є досить небезпечним для людини. При прийомі всередину можливий смертельний результат. Небезпечний при вдиханні та ковтанні (відчуття печіння в порожнині рота, носоглотки, металевий присмак у роті, нудота, блювота, загальна слабкість, у важких випадках отруєння - задуха, непритомний стан, судоми), попаданні на шкіру (почервоніння, сухість, свербіж) і в очі (сльозотечі, різь в очах). Можливий хімічний опік.

Пил тіосульфату натрію токсичний. При попаданні в організм людини вона може викликати блювоту, млявість, розлад кровообігу, серцебиття.

При дії кислот тіосульфат натрію розкладається з виділенням сірчистого ангідриду (4-й клас небезпеки). Сірчистий ангідрид ( $\text{SO}_2$ ) - безбарвний газ з гострим запахом, діє дратівливо на слизові оболонки. Тривала дія викликає гостре запалення слизових оболонок і бронхів (кашель, біль у горлі та грудях, слезотеча). [42]

Технічна сірчана кислота пожежо- та вибухобезпечна, при зіткненні її з водою відбувається бурхлива реакція з великим виділенням тепла, парів і газів. Кислота сірчана негорюча, несумісна з органічними горючими речовинами, при зіткненні може викликати їх самозаймання.

Сірчана кислота токсична та дуже шкідлива для організму людини. Токсичну дія настає не тільки при безпосередньому контакті зі шкірою, але при вдиханні її пари, коли відбувається виділення сірчистого газу. Небезпечне вплив поширюється на: дихальну систему; шкірні покриви; слизові оболонки.

Інтоксикацію організму може посилити миш'як, який часто входить до складу сірчаної кислоти.

Не меншу небезпеку становить і отруєння парами сірчаної кислоти. Безпечна доза змісту сірчаної кислоти в повітрі дорівнює  $0,3 \text{ мг/м}^3$ .

При потраплянні на слизові покриви або на шкіру сірчана кислота викликає сильний опік, що погано загоюються. Значний за масштабом опік викликає опікову хвороба, яка може призвести до смертельного результату. Для дорослої людини смертельна доза сірчаної кислоти дорівнює  $0,18 \text{ мг/л}$ . [42]

Технічний хромовий ангідрид є сильним окиснювачем. Особливу небезпеку представляє можливість контакту з горючими речовинами, що може викликати загоряння або вибух.  $\text{CrO}_3$  токсична речовина, за ступенем впливу на організм людини відноситься до шкідливих речовин 1-го класу небезпеки.

Технічний хромовий ангідрид при потраплянні в організм в значних кількостях викликає тяжкі отруєння. Гранично допустима концентрація шестивалентного хрому в повітрі робочої зони в перерахунку на CrO – 0,01 мг/м<sup>3</sup>. [43]

Таблиця 5.1 – Оцінка факторів виробничого та трудового процесу лаборанта хімічної лабораторії

№ п/п	Фактори виробничого середовища та трудового процесу	Нормативне значення	Фактичне значення	III клас: шкідливі та небезпечні умови, характер праці			Час дії фактору, %
				I ступінь	II ступінь	III ступінь	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м <sup>3</sup> : I клас безпеки: Хромовий ангідрид II клас безпеки: Сульфід натрію Сірчана кислота Аерозолі гідроокису натрію III-IV клас безпеки: Хлорид кальцію Соляна кислота, мг/м <sup>3</sup> Тіосульфат натрію	0,01  0,2 0,3 0,5  2 5 10	-  - 0,1 -  - 1,1 -				45
2	Пил переважно фіброгенної дії, мг/м <sup>3</sup>	-					
3	Вібрація (загальна і локальна), дБ	-					
4	Шум, дБА	65	50	-			75
5	Інфразвук, дБ	-					
6	Ультразвук, дБ	-					

Продовження табл. 5.1

7	Неіонізуючі випромінювання: - радіочастотний діапазон, В/м - діапазон промислової частоти, кВ/м - оптичний діапазон (лазерне випромінювання), Вт/м <sup>2</sup>	- - -					
8	Мікроклімат в приміщенні: - температура повітря, °С - швидкість руху повітря, м/с - відносна вологість повітря, % інфрачервоне випромінювання, Вт/м <sup>2</sup>	21-25 <0,2 <75 100	22 0,1 50 80				100 100 100 75
9	Важкість і напруженість праці	Категорія важкості праці - легка, категорія напруженості праці - мало напружена					

Таким чином, під час аналізу шкідливих і небезпечних факторів встановлено, що умови праці в лабораторії характеризуються наявністю нешкідливих виробничих чинників, які не призводять до зростання захворюваності з втратою працездатності та проявом початкових ознак професійної патології.

## 5.2 Заходи з поліпшення умов праці. Виробнича санітарія

Під час користування скляним посудом та обладнанням необхідно обережно тримати їх у руках, не стискати сильно пальцями, бо хімічний посуд виконано з тонкого шару скла. При митті посуду за допомогою скляної палиці необхідно бути обережними, щоб не пробити дно або стінку

посудини. Щоб попередити це на кінець скляної палиці необхідно надягти гумову трубку.

При роботі з кислотами необхідно бути обережними, особливо при переливанні кислот з великої ємкості. Великі бутілі з кислотами зберігаються на стояках у корзині. Під час розбавлення кислот необхідно додавати кислоту до води. Під час переливання соляної кислоти необхідно одягати респіратор або обв'язувати рот та ніс рушником, який змочено в лужному розчині.

Усі реактиви в лабораторії необхідно зберігати в тарі з надписом, що вказує її вміст, концентрацію. Забороняється зберігання реактивів без найменування (етикеток).

На випадок хімічних опіків кислотами і лугами, поблизу робочих місць встановлюють раковини-гідранти для обливання місць ураження, фонтанчики для промивання очей. Час обмивання: 15 хв., після чого - нейтралізація місця опіку розчином луку або кислоти.

Біля робочих столів і раковин обов'язково встановлюють глиняні банки ємністю 10 – 15 л для зливання відпрацьованих розчинів, використаних реактивів і інших непотрібних рідин, а також корзини для битого скла, паперу і сухого сміття.

Стіни, стелі, конструкції поверхонь приміщень лабораторії, в яких працюють з отруйними, агресивними речовинами повинні бути облицьованими матеріалами, попереджуючими сорбцію парів і речовин та повинні дозволяти легку їх очистку, дегазацію і миття.

Матеріали підлоги повинні відповідати гігієнічним і експлуатаційним вимогам даного виробництва, бути стійкими до дії хімічних речовин, не сорбціювати їх.

Робочі поверхні столів повинні бути із водонепроникного, кислото-лужностійкого, негорючого матеріалу, який не псується від обробки вогнем та дезінфікуючими розчинами. Стандартна ширина робочої поверхні 76 см.

У лабораторіях влаштована місцева система вентиляції. Кратність повітрообміну залежить від класу шкідливості речовин і сягає від 4 - 6 год<sup>-1</sup> до 15 год<sup>-1</sup> для сильнодіючих отруйних речовин.

Для роботи зі шкідливими і легколетучими речовинами в лабораторіях встановлюють витяжні шафи з верхнім відсмоктуванням. Для освітлення витяжних шаф використовують вибухозахищені або пиловологонепроникні ліхтарі, вимикачі яких встановлюють зовні шаф.

Витяжні шафи обладнуються комунікаціями для підведення води, стисненого повітря, побутового газу, електроенергії; для стоку води влаштовують раковини. Газові і водяні крани розміщують так, щоб виключити можливість випадкового відкриття крану.

Для створення і автоматичної підтримки в лабораторії оптимальних значень температури, вологості і швидкості руху повітря в холодну пору року використовується водяне опалення, в теплу пору року застосовується кондиціонування повітря. Кондиціонер є вентиляційною установкою, яка за допомогою приладів автоматичного регулювання підтримує в приміщенні задані параметри повітряного середовища. Нормативне значення параметрів мікроклімату наведено у табл. 5.3.

Таблиця 5.2 – Оптимальні і припустимі норми температури, відносної вологості і швидкості руху повітря в робочій зоні

Період року	Категорія робіт	Температура, °С			Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
		Оптимальна	Допустима					
			верхня	нижня	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
холодний	Легка 1а	22-24	25	21	40-60	75	0,1	не >0,1
теплий	Легка 1а	23-25	28	22	40-60	55 (при 28°С)	0,1	0,1-0,2

У зв'язку з тим, що природне освітлення лабораторії здійснюється через віконні отвори і є дуже слабким, на робочому місці має застосовуватися також штучне освітлення.

Штучне освітлення створюють електричним джерелом світла, яке включають в міру необхідності, регулюють інтенсивність світлового потоку і його спрямованість. Норми освітлення робочих поверхонь згідно ДБН В.2.5-28-2006 для загальних систем освітлення повинні становити 300 лк [43].

У кожній лабораторії необхідно мати медичну аптечку з набором ліків (заповнюється медпрацівником), а також респіратори.

### 5.3 Електробезпека

Приміщення лабораторії (л109) згідно ПБЕ можна віднести до особливої небезпеки ураження струмом (наявність хімічно-активних речовин). На робочому місці працівника лабораторії з усього обладнання металевим є електронні ваги, витяжна шафа.

Електрична мережа у лабораторії повинна бути трифазна трипровідна з обов'язковим заземленням. Напряга 220 В при частоті 50 Гц.

Електрообладнання і електроприлади при напрузі більше 42 В, а також те, що може виявитися під напругою, повинно бути надійно заземлено і до нього має бути вільний доступ. На підлозі перед кожним електроприладом повинен бути гумовий килимок. Електроплитки та інші нагрівальні прилади встановлюють на підставках з теплоізоляційного матеріалу. Біля кожного електроприладу, розміщується інструкція з експлуатації з коротким описом приладу. Перед використанням електроприладів ретельно перевіряють їх справність. Про усі виявлені дефекти ізоляції електроприводів, несправність апаратів, штепсельних вилок, розеток, заземлення, засобів захисту, тощо негайно повідомляють адміністрацію. При припиненні подачі електроенергії,



пошкодженні заземлення або ізоляції електропроводів, появи іскор та вогню між проводами або в електроприладах їх негайно відключають від електромережі.

Персонал повинен бути попереджений про небезпеку наступних явищ:

- мокрі або вологі поверхні біля електрообладнання;
- довгий незакріплений електричний шнур, неякісна (порушена) ізоляція кабелів,
- перевантаження електроланцюга при застосуванні трійників;
- обладнання, яке іскрить, поряд з легкозаймистими рідинами та парами;
- несправне обладнання, що включено.

З метою попередження електротравм забороняється:

- порушувати правила користування та працювати з несправними електричними приладами;
- торкатися руками або металевими предметами до корпусів електрообладнання і оголених проводів;
- зберігати біля електроприладів одяг та легкозаймисті матеріали, захищати підходи до електричних приладів;
- переносити включені прилади та залишати їх без нагляду;
- гасити пожежу в електроприладах водою, хімічними пінними вогнегасниками;
- працювати поблизу відкритих струмопровідних частин електроприладів;
- працювати у вологих приміщеннях з електроприладами напругою вище 42 В.

#### 5.4 Пожежна безпека. Техногенна безпека

Будівлю, в якій знаходиться хімічна лабораторія, по вибуховій і пожежній небезпеці можна віднести до приміщення категорії Д, оскільки в лабораторії є горючі (книги, документи, меблі) і важкозаймисті речі (різне лабораторне устаткування), які при взаємодії з вогнем можуть горіти без вибуху. За конструктивними характеристиками будівлю можна віднести до будівель з несучими та огорожувальними конструкціями з природних або штучних кам'яних матеріалів, бетону або залізобетону, де для перекриттів допускається використання дерев'яних конструкцій, захищених штукатуркою або важко горючими листовими, а також плитковими матеріалами. Отже, ступінь вогнестійкості будівлі можна визначити як третю (III).

Причинами виникнення пожежі в лабораторії можуть бути:

- несправності електропроводки, розеток і вимикачів, які можуть призвести до короткого замикання або пробією ізоляції;
- використання пошкоджених (несправних) електроприладів;
- використання в приміщенні електронагрівальних приладів з відкритими нагрівальними елементами;
- виникнення пожежі внаслідок попадання блискавки в будинок;
- загоряння будівлі внаслідок зовнішніх впливів;
- неакуратне поводження з вогнем та недотримання заходів пожежної безпеки.

Також в лабораторії відбуваються експерименти з вибухонебезпечними речовинами, а саме сірководнем. Концентрація сірководню в газовій суміші не повинна перевищувати 4,5 % об'ємних. Вибір концентрації обумовлений нижньою межею вибуховості. Що в перерахунку на масу - 348,03 г/м<sup>3</sup>.

Залежність розповсюдження полум'я розрахована за формулами 5.1 та 5.2. Результати занесені у табл. 5.1.

$$\varphi_{\text{нч}} = \varphi_{\text{н25}} \left( 1 - \frac{t - 25}{1250} \right), \quad (5.1)$$

де  $\varphi_{\text{н25}}$  – нижня концентраційна межа, % об'ємний;

$t$  – робоча температура, °С.

$$\varphi_{\text{кн}} = \varphi_{\text{к25}} \left( 1 - \frac{t - 25}{800} \right), \quad (5.2)$$

де  $\varphi_{\text{к25}}$  – верхня концентраційна межа.

Таблиця 5.3 – Залежність меж розповсюдження полум'я від температури

Температура, °С	Початкова концентрація горючого компонента, %об.	Кінцева концентрація горючого компонента, %об.
1	2	3
0	4,08	45,89063
10	4,048	45,33438
20	4,016	44,77813
30	3,984	44,22188
40	3,952	43,66563
50	3,92	43,10938
60	3,888	42,55313
70	3,856	41,99688
80	3,824	41,44063
90	3,792	40,88438
100	3,76	40,32813
110	3,728	39,77188
120	3,696	39,21563
130	3,664	38,65938
140	3,632	38,10313
150	3,6	37,54688
160	3,568	36,99063
170	3,536	36,43438
180	3,504	35,87813
190	3,472	35,32188
200	3,44	34,76563

Для гасіння пожеж в лабораторії використовується вуглекислотний вогнегасник ВВ-2 та ручний пожежний інструмент – гаки, ломи, сокири, відра, лопати, ножиці для різання металу. Інструмент розміщується на видному і доступному місці на стендах та щитах.

Для швидкого виявлення та повідомлення про місце виникнення пожежі в лабораторії є автоматична пожежна сигналізація АДС (автоматичний димовий сповіщувач) і автоматична система пожежогасіння. Для зв'язку використовують телефон або інші засоби зв'язку, що знаходяться у вищому навчальному закладі.

Необхідними заходами для запобігання пожежі є своєчасний ремонт електроприладів, якісне виправлення поломок, не використання несправних електроприладів, протипожежний інструктаж, на якому працівники ознайомлюються з правилами протипожежної безпеки та використання первинних засобів пожежогасіння.

Для попередження виникнення пожежі забороняється:

- палити у виробничих приміщеннях;
- залишати та зберігати папір, вату, марлю, спирт та інші легкозаймісті речовини та матеріали на шафах та поза ними, на радіаторах центрального опалення, поблизу палаючих пальників, електричних проводів і приладів;
- зберігати легкозаймісті, вибухові та вогненебезпечні речовини (бензин, скипидар, ефір, фото- і кіноплівку, тощо) без дотримання правил безпеки;
- нагрівати легкозаймісті речовини на відкритому вогні, електроплитах, тощо;
- залишати без нагляду включені електроприлади, електричне освітлення, запалені газові пальники;
- прибирати випадково пролиті легкозаймісті речовини при запалених пальниках і включених електроприладах;

- запалювати вогонь, включати електроприлади, якщо в приміщенні відчувається запах газу;

- порушувати електропроводку, заставляти шафами, завішувати плакатами, картинами, газетами тощо

Також особливу увагу необхідно приділяти евакуації людей з приміщень. Евакуація проводиться по заздалегідь спланованих шляхах. Схеми евакуації розташовані в доступних для погляду людини місцях (рис. 5.1).

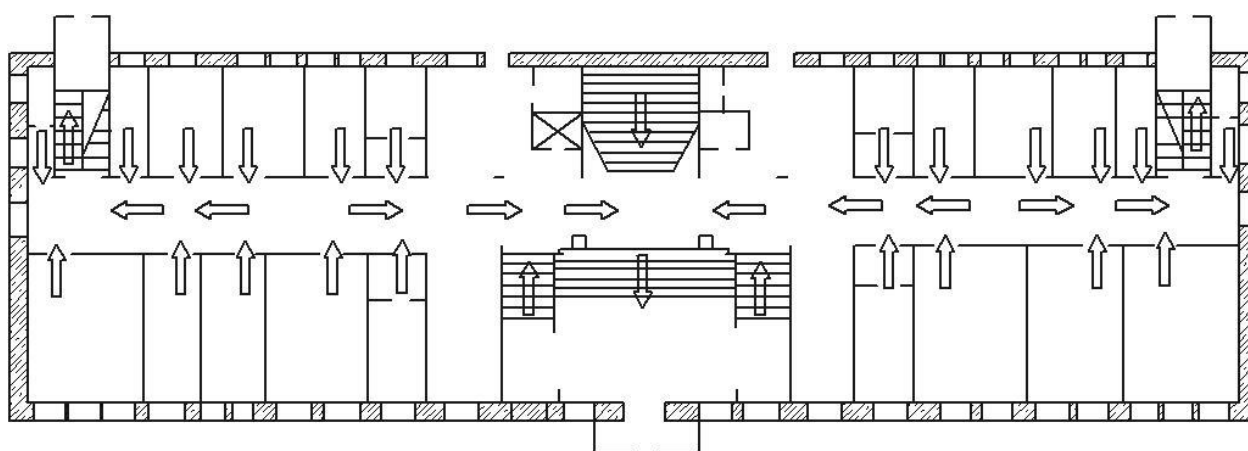


Рисунок 5.1 – План евакуації

## 5.5 Висновки до розділу

В розділі «Охорона праці та техногенна безпека розглянуті потенційно небезпечні і шкідливі фактори приміщення хімічної лабораторії, розроблені заходи щодо виробничої санітарії, електробезпеки, пожежної та техногенної безпеки.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дипломній роботі було проведено теоретичні дослідження щодо визначення актуальності знешкодження сірководню, що міститься в промислових газах, та результати проведення експерименту з очищення сірководневмісного газу шляхом обробки його струмерним розрядом.

1. З результату аналітичного огляду встановлено, що найбільш простими і дешевими способами очищення газів, що відходять, від сірководню є адсорбційні, засновані на сорбції сірководню на активних вугіллі і цеолітах, або на окисненні киснем повітря на активованому вугіллі.

2. Встановлено, що перспективним способом для швидкого очищення виробничих газових викидів від сірководню є окислення його озоном.

3. Термодинамічний аналіз показав, що найбільш ефективно проходить очищення від сірководню озоном при виділенні сірчаної кислоти.

4. Розроблена схема лабораторної установки для проведення експериментальних досліджень окиснення сірководню за допомогою озону та обрано методи для визначення концентрацій основних компонентів.

5. Збільшення початкової концентрації у газоповітряній суміші (витрата газоповітряної суміші 15 л/хв.) призведе до збільшення ефективності знешкодження сірководню. Максимальна ступінь очищення становить 80,85 %.

5. Визначено основні параметри, що впливають на ефективність очищення сірковмісних газів. Проведена математична обробка результатів експерименту та отримана залежність кінцевої концентрації від основних параметрів обробки газу.

6. Проведені експерименти та їх результати свідчать про перспективність подальших дослідно-промислових випробувань з метою підтвердження отриманих даних.

## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
2. ДСП 173-96 зі змінами від 12.08.2008. Державні санітарні правила планування та забудови населених пунктів.
3. ДСП-201-97. Охорона атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами)
4. Лазарев Н. В., Гадаскина И. Д. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. В трех томах. Том III. Неорганические и элементоорганические соединения. Ленинград: издательство «Химия». 1977 – 608 с.
5. Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе. М: Медгиз. 1960 – 92 с.
6. Перегуд Е.А., Гернет Е. В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Изд. 3-е. Ленинград: издательство «Химия». 1973 – 439 с.
7. Бурдынь Т.А., Закс Ю. Б. Химия нефти, газа и пластовых вод. Изд. 2-е, перераб. и доп. Москва: «Недра». 1978. 277с.
8. Гриценко А. И., Галанин И. А., Зиновьева Л.М. и др. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений. Москва: «Недра». 1985. 270 с.
9. Кутовой П.М., Компаниец В.А. Основы химической технологии очистки коксового газа от сероводорода с получением обратного коксового газа, пригодного для использования его в металлургии. Учебное пособие. Днепропетровск: НМетАУ. 2001. 55 с.
10. Пат. 80134 Україна. ВО1D 53/14. Спосіб очищення газів від сірководню. Яворський В.Т. Калимон Я.А., Слюзар А.В. (Україна). №20041210478 від 20.12.2004 р. Опубл. 27.08.2007. Бюл. №13

11. Калимон Я.А. Теоретичні основи і технології очищення газів і рідин від сульфідної сірки. Львів: державний університет "Львівська політехніка". 1999. 32 с.
12. ТУ У 320.001.58764.007-95. Газы горючі природні, що подаються в магістральні газопроводи.
13. Стрижов И. Н. Ходанович И. Е. Добыча газа. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2003. 376 с.
14. Страмковская К.К., Богданов П. Е., Серкова Е. Ф., Белогуров Н. М., Овчаревич Н. К. Очистка коксового газа от сероводорода вакуум-содовым методом. Томск. 1965. 7с.
15. Банников Л. П., Повышение селективности извлечения сероводорода из коксового газа на вакуум-карбонатных установках. *Углекислотный журнал*. Харків. 2012. 6 с.
16. Григор'єва В. В. Загальна хімія. Київ.: Вища школа. 1991. 431 с.
17. Ратушняк Г. С. Джеджула В.В. Енергозбереження в системах біоконверсії. *Навчальний посібник*. Вінниця: ВНТУ. 2006. 83 с.
18. Очистка газа от сероводорода, методы улавливания, системы фильтрации и установки для снижения выбросов H<sub>2</sub>S. [Електронний ресурс] // [сайт]. URL: <https://gas-cleaning.ru/article/ochistka-gaza-ot-serovodoroda#a9> (дата звернення 21.09.2020).
19. Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода. Казань: Казанський університет. 2015. 70 с.
20. Ратушняк Г. С., Джеджула В. В. Інтенсифікація виробництва та підготовка біогазу до використання в теплотехнічному обладнанні. Вентиляція, освітлення та теплогазопостачання. *Наукова періодика України*. Київ. 2005. 60 с.
21. Ратушняк Г. С., Джеджула В. В., Анохіна К. В. Енергозберігаючі відновлювальні джерела тепlopостачання. Вінниця: ВНТУ 2010. 170 с.
22. Андреев Ф.А., Карейн С.И., Козлов Л.И., Приставка В.Ф. Технология связывания азота. 1974. 464 с.



23. Новейшее достижение нефтехимии и нефтепереработки. Том V и VI. Москва: «Химия», 1965. 472 с.
24. Исмагилов Ф. Р., Вольцов А. А. Аминов О. Н. Сафин Р. Р. Плечев А. В. Экология и новые технологии очистки сероводосодержащих газов. Уфа: изд-во «Экология». 2000. 214 с.
25. Комарова Л.Ф., Кормина Л.А. Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений. Учебное пособие. Барнаул: Изд-во "Алтай", 2000. - 395 с.
26. И.М. Гойрах, Н.Б. Пинягин. Химия и технология искусственного жидкого топлива. Москва, 1954, 458 с.
27. Каталитические методы очистки. [Электронный ресурс] // [сайт]. URL: <http://biofile.ru/bio/37010.html> (дата звернения 25.09.2020)
28. Возмилов А.Г., Смолин Н.И., Андреев Л.Н., Жеребцов Б.В. Существующие методы и технические средства очистки воздуха от сероводорода. *Современная техника и технологии, научно-практический журнал. №9(25)*. 2013
29. Способ очистки отходящих газов и устройство для его осуществления. [Электронный ресурс] // [сайт]. URL: <https://findpatent.ru/patent/209/2097116.html> (дата звертання 25.09.2020)
30. Лунин В. В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. Москва: изд-во МГУ. 1998, 480 с.
31. Беляев А.В. Окисление озоном сероводорода на сорбентах-катализаторах. Теоретические и технологические аспекты. Нижний Новгород. 2011. 24 с.
32. ГОСТ 22387.2-83. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и маркаптановой серы.
33. Мосин О.В. Использование озона в водоподготовке // С.О.К. Сантехника Отопление Кондиционирование. Москва: «Медиа Технолоджи» 2011. С. 43-49.

34. Рапопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. Москва: Госхимиздат, 1963. 420с.
35. ГОСТ 17556-81. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы.
36. МУ 1639-77 Методические указания на фотометрическое определение озона в воздухе [Электронный ресурс] // [сайт]. URL: <http://normativ.com.ua/types/tdoc12267.html> (дата звернення 29.04.2019).
37. ГОСТ 857-95 Кислота соляная синтетическая техническая. Технические условия/
38. Сульфид натрия (безводный) [Электронный ресурс] // [сайт]. URL: [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_lang=ru&p\\_card\\_id=1047&p\\_version=2](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=ru&p_card_id=1047&p_version=2) (дата звернення 06.05.2019)
39. ГОСТ 450-77 Кальций хлористый технический. Технические условия.
40. Кадмий хлористый: применения и свойства [Электронный ресурс] // [сайт]. URL: <https://www.systopt.com.ua/ru/kadmyj-hlorystyj-prymenenye-y-svojstva/> (дата звернення 23.04.2019)
41. ГОСТ 244-76 Натрия тиосульфат кристаллический. Технические условия.
42. ДСТУ ГОСТ 2184:2018 Кислота сірчана технічна. Технічні умови (ГОСТ 2184-2013, IDT).
43. ГОСТ 2548-77. Ангидрид хромовый технический. Технические условия
44. ДБН В.2.5-28:2018. Природне і штучне освітлення.
45. ДСТУ 3008:2015 інформація та документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура та правила оформлювання.

## ДОДАТКИ

## Додаток А

Таблиця А.1 – Результати розрахунків рівноваги

<b>H<sub>2</sub>S(g)+2O<sub>2</sub>(g)=H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>						
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>	
<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>			
0,000	-804,887	-499,306	-668,501	7,056E+127	127,849	
10,000	-804,855	-499,192	-663,509	2,584E+122	122,412	
20,000	-793,715	-459,917	-658,890	2,591E+117	117,413	
30,000	-793,255	-458,376	-654,299	5,613E+112	112,749	
40,000	-792,779	-456,829	-649,723	2,428E+108	108,385	
50,000	-792,286	-455,280	-645,162	1,968E+104	104,294	
60,000	-791,779	-453,735	-640,617	2,824E+100	100,451	
70,000	-791,259	-452,198	-636,088	6,823E+096	96,834	
80,000	-790,727	-450,670	-631,573	2,656E+093	93,424	
90,000	-790,185	-449,156	-627,074	1,601E+090	90,204	
100,000	-789,633	-447,656	-622,590	1,443E+087	87,159	
110,000	-789,072	-446,174	-618,121	1,884E+084	84,275	
120,000	-788,504	-444,708	-613,667	3,465E+081	81,540	
130,000	-787,928	-443,262	-609,227	8,746E+078	78,942	
140,000	-787,345	-441,835	-604,801	2,962E+076	76,472	
150,000	-786,757	-440,427	-600,390	1,317E+074	74,120	
160,000	-786,163	-439,039	-595,993	7,555E+071	71,878	
170,000	-785,563	-437,672	-591,609	5,489E+069	69,740	
180,000	-784,960	-436,325	-587,239	4,974E+067	67,697	
190,000	-784,352	-434,998	-582,883	5,542E+065	65,744	
200,000	-783,740	-433,691	-578,539	7,493E+063	63,875	

<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H <sub>2</sub> S(g)	34,076	34,745	1,000	34,076	22,414
O <sub>2</sub> (g)	31,999	65,255	2,000	63,998	44,827
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,073	100,000	1,000	98,073	53,272

Таблиця А.2 – Результати розрахунків рівноваги

<b>2H2S(g)+3O2(g)=2H2SO3(a)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-1172,892	-548,868	-1022,969	4,358E+195	195,639
	10,000	-1174,450	-554,469	-1017,452	5,153E+187	187,712
	20,000	-1176,011	-559,885	-1011,880	2,070E+180	180,316
	30,000	-1177,576	-565,134	-1006,255	2,503E+173	173,398
	40,000	-1179,145	-570,229	-1000,578	8,208E+166	166,914
	50,000	-1180,719	-575,175	-994,851	6,655E+160	160,823
	60,000	-1182,296	-579,983	-989,075	1,231E+155	155,090
	70,000	-1183,879	-584,662	-983,252	4,831E+149	149,684
	80,000	-1185,465	-589,221	-977,382	3,778E+144	144,577
	90,000	-1187,057	-593,666	-971,468	5,562E+139	139,745
	100,000	-1188,655	-598,005	-965,509	1,466E+135	135,166
	110,000	-1190,258	-602,244	-959,508	6,608E+130	130,820
	120,000	-1191,866	-606,388	-953,465	4,894E+126	126,690
	130,000	-1193,481	-610,443	-947,380	5,738E+122	122,759
	140,000	-1195,101	-614,413	-941,256	1,031E+119	119,013
	150,000	-1196,727	-618,303	-935,092	2,752E+115	115,440
	160,000	-1198,360	-622,117	-928,890	1,063E+112	112,027
	170,000	-1199,999	-625,858	-922,650	5,794E+108	108,763
	180,000	-1201,644	-629,529	-916,373	4,357E+105	105,639
	190,000	-1203,296	-633,134	-910,060	4,428E+102	102,646
	200,000	-1204,954	-636,677	-903,711	5,968E+099	99,776
H2SO3(a)			Extrapolated from		398,000	K
<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>	
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>	
H2S(g)	34,076	41,518	2,000	68,152	44,827	
O2(g)	31,999	58,482	3,000	95,996	67,241	
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>	
H2SO3(a)	82,074	100,000	2,000	164,148	159,367	

Таблиця А.3 – Результати розрахунків рівноваги

<b>O2(g)+0.5O2(g)=O3(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	141,924	-68,282	160,576	1,952E-031	-30,710
	10,000	141,871	-68,475	161,259	1,774E-030	-29,751
	20,000	141,822	-68,643	161,945	1,385E-029	-28,858
	30,000	141,777	-68,795	162,632	9,443E-029	-28,025
	40,000	141,734	-68,933	163,321	5,691E-028	-27,245
	50,000	141,697	-69,052	164,011	3,067E-027	-26,513
	60,000	141,663	-69,155	164,702	1,494E-026	-25,826
	70,000	141,633	-69,244	165,394	6,630E-026	-25,179
	80,000	141,607	-69,319	166,087	2,704E-025	-24,568
	90,000	141,584	-69,383	166,780	1,020E-024	-23,991
	100,000	141,564	-69,436	167,474	3,585E-024	-23,446
	110,000	141,547	-69,481	168,169	1,180E-023	-22,928
	120,000	141,533	-69,517	168,864	3,652E-023	-22,437
	130,000	141,522	-69,545	169,559	1,069E-022	-21,971
	140,000	141,513	-69,567	170,255	2,971E-022	-21,527
	150,000	141,506	-69,583	170,951	7,865E-022	-21,104
	160,000	141,502	-69,593	171,646	1,991E-021	-20,701
	170,000	141,500	-69,599	172,342	4,832E-021	-20,316
	180,000	141,499	-69,599	173,038	1,128E-020	-19,948
	190,000	141,501	-69,596	173,734	2,537E-020	-19,596
	200,000	141,504	-69,589	174,430	5,517E-020	-19,258
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
O2(g)		31,999	66,667	1,000	31,999	22,414
O2(g)		31,999	33,333	0,500	15,999	11,207
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
O3(g)		47,998	100,000	1,000	47,998	22,414

Таблиця А.4 – Результати розрахунків рівноваги

<b>O(g)+O(g)=O2(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-497,981	-115,683	-466,382	1,563E+089	89,194
	10,000	-498,129	-116,216	-465,223	6,760E+085	85,830
	20,000	-498,275	-116,723	-464,058	4,950E+082	82,695
	30,000	-498,420	-117,208	-462,888	5,823E+079	79,765
	40,000	-498,563	-117,672	-461,714	1,052E+077	77,022
	50,000	-498,704	-118,115	-460,535	2,805E+074	74,448
	60,000	-498,843	-118,540	-459,352	1,066E+072	72,028
	70,000	-498,981	-118,948	-458,164	5,598E+069	69,748
	80,000	-499,117	-119,339	-456,973	3,951E+067	67,597
	90,000	-499,252	-119,715	-455,777	3,659E+065	65,563
	100,000	-499,385	-120,077	-454,578	4,350E+063	63,639
	110,000	-499,517	-120,425	-453,376	6,511E+061	61,814
	120,000	-499,647	-120,760	-452,170	1,205E+060	60,081
	130,000	-499,775	-121,082	-450,961	2,717E+058	58,434
	140,000	-499,902	-121,393	-449,748	7,354E+056	56,867
	150,000	-500,028	-121,694	-448,533	2,358E+055	55,373
	160,000	-500,152	-121,984	-447,314	8,856E+053	53,947
	170,000	-500,274	-122,263	-446,093	3,854E+052	52,586
	180,000	-500,396	-122,534	-444,869	1,925E+051	51,284
	190,000	-500,515	-122,796	-443,643	1,093E+050	50,039
	200,000	-500,634	-123,048	-442,413	7,006E+048	48,845
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
O(g)		15,999	50,000	1,000	15,999	22,414
O(g)		15,999	50,000	1,000	15,999	22,414
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
O2(g)		31,999	100,000	1,000	31,999	22,414

Таблиця А.5 – Результати розрахунків рівноваги

<b>O2(g)+O(g)=O3(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-107,066	-126,124	-72,615	7,717E+013	13,887
	10,000	-107,194	-126,582	-71,352	1,458E+013	13,164
	20,000	-107,315	-127,005	-70,084	3,082E+012	12,489
	30,000	-107,433	-127,399	-68,812	7,206E+011	11,858
	40,000	-107,547	-127,769	-67,536	1,846E+011	11,266
	50,000	-107,655	-128,110	-66,257	5,137E+010	10,711
	60,000	-107,759	-128,425	-64,974	1,542E+010	10,188
	70,000	-107,858	-128,718	-63,688	4,960E+009	9,695
	80,000	-107,952	-128,989	-62,400	1,700E+009	9,230
	90,000	-108,042	-129,240	-61,108	6,172E+008	8,790
	100,000	-108,128	-129,475	-59,815	2,365E+008	8,374
	110,000	-108,211	-129,693	-58,519	9,518E+007	7,979
	120,000	-108,290	-129,897	-57,221	4,010E+007	7,603
	130,000	-108,366	-130,087	-55,921	1,762E+007	7,246
	140,000	-108,438	-130,264	-54,619	8,056E+006	6,906
	150,000	-108,507	-130,430	-53,316	3,819E+006	6,582
	160,000	-108,574	-130,585	-52,011	1,873E+006	6,273
	170,000	-108,637	-130,730	-50,704	9,486E+005	5,977
	180,000	-108,698	-130,866	-49,396	4,947E+005	5,694
	190,000	-108,757	-130,994	-48,087	2,653E+005	5,424
	200,000	-108,813	-131,113	-46,776	1,460E+005	5,164
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
O2(g)		31,999	66,667	1,000	31,999	22,414
O(g)		15,999	33,333	1,000	15,999	22,414
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
O3(g)		47,998	100,000	1,000	47,998	22,414

Таблиця А.6 – Результати розрахунків рівноваги

<b>N(g)+N(g)=N2(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-945,047	-113,902	-913,934	6,120E+174	174,787
	10,000	-945,171	-114,350	-912,793	2,531E+168	168,403
	20,000	-945,296	-114,782	-911,647	2,848E+162	162,454
	30,000	-945,420	-115,200	-910,497	7,897E+156	156,897
	40,000	-945,545	-115,604	-909,343	4,950E+151	151,695
	50,000	-945,669	-115,995	-908,185	6,504E+146	146,813
	60,000	-945,794	-116,374	-907,024	1,676E+142	142,224
	70,000	-945,918	-116,742	-905,858	7,982E+137	137,902
	80,000	-946,042	-117,098	-904,689	6,671E+133	133,824
	90,000	-946,166	-117,445	-903,516	9,342E+129	129,970
	100,000	-946,290	-117,782	-902,340	2,102E+126	126,323
	110,000	-946,414	-118,109	-901,160	7,327E+122	122,865
	120,000	-946,537	-118,428	-899,978	3,825E+119	119,583
	130,000	-946,661	-118,737	-898,792	2,903E+116	116,463
	140,000	-946,784	-119,039	-897,603	3,116E+113	113,494
	150,000	-946,907	-119,333	-896,411	4,617E+110	110,664
	160,000	-947,030	-119,620	-895,216	9,233E+107	107,965
	170,000	-947,152	-119,899	-894,019	2,443E+105	105,388
	180,000	-947,274	-120,171	-892,818	8,391E+102	102,924
	190,000	-947,395	-120,436	-891,615	3,680E+100	100,566
	200,000	-947,517	-120,695	-890,410	2,029E+098	98,307
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
N(g)		14,007	50,000	1,000	14,007	22,414
N(g)		14,007	50,000	1,000	14,007	22,414
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
N2(g)		28,013	100,000	1,000	28,013	22,414



Таблиця А.7 – Результати розрахунків рівноваги

<b>OH(g)+H(g)=H2O(g)</b>						
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>	
<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>			
0,000	-499,095	-110,641	-468,873	4,681E+089	89,670	
10,000	-498,967	-110,181	-467,769	1,994E+086	86,300	
20,000	-498,839	-109,737	-466,669	1,445E+083	83,160	
30,000	-498,711	-109,308	-465,574	1,691E+080	80,228	
40,000	-498,582	-108,891	-464,483	3,048E+077	77,484	
50,000	-498,453	-108,485	-463,396	8,139E+074	74,911	
60,000	-498,324	-108,091	-462,314	3,106E+072	72,492	
70,000	-498,194	-107,706	-461,235	1,642E+070	70,215	
80,000	-498,063	-107,331	-460,159	1,170E+068	68,068	
90,000	-497,932	-106,964	-459,088	1,096E+066	66,040	
100,000	-497,800	-106,606	-458,020	1,319E+064	64,120	
110,000	-497,667	-106,254	-456,956	2,003E+062	62,302	
120,000	-497,533	-105,910	-455,895	3,768E+060	60,576	
130,000	-497,399	-105,572	-454,838	8,640E+058	58,937	
140,000	-497,263	-105,240	-453,783	2,381E+057	57,377	
150,000	-497,127	-104,914	-452,733	7,781E+055	55,891	
160,000	-496,990	-104,594	-451,685	2,981E+054	54,474	
170,000	-496,852	-104,278	-450,641	1,324E+053	53,122	
180,000	-496,712	-103,968	-449,600	6,756E+051	51,830	
190,000	-496,572	-103,661	-448,561	3,922E+050	50,594	
200,000	-496,431	-103,360	-447,526	2,570E+049	49,410	

OH(g) Extrapolated from 300,000 K

<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
OH(g)	17,007	94,405	1,000	17,007	22,414
H(g)	1,008	5,595	1,000	1,008	22,414
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H2O(g)	18,015	100,000	1,000	18,015	22,414

Таблиця А.8 – Результати розрахунків рівноваги

<b>H2S(g)+O3(g)=S+O2(g)+H2O(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-363,430	-19,778	-358,028	2,962E+068	68,472
	10,000	-363,305	-19,330	-357,832	1,041E+066	66,017
	20,000	-363,184	-18,908	-357,641	5,386E+063	63,731
	30,000	-363,064	-18,507	-357,454	3,951E+061	61,597
	40,000	-362,947	-18,126	-357,271	3,973E+059	59,599
	50,000	-362,833	-17,768	-357,091	5,319E+057	57,726
	60,000	-362,723	-17,432	-356,915	9,236E+055	55,965
	70,000	-362,616	-17,115	-356,743	2,034E+054	54,308
	80,000	-362,512	-16,817	-356,573	5,563E+052	52,745
	90,000	-362,411	-16,536	-356,406	1,857E+051	51,269
	100,000	-361,908	-15,169	-356,248	7,460E+049	49,873
	110,000	-361,803	-14,892	-356,097	3,553E+048	48,551
	120,000	-359,948	-10,115	-355,971	1,990E+047	47,299
	130,000	-359,778	-9,688	-355,872	1,297E+046	46,113
	140,000	-359,598	-9,248	-355,777	9,655E+044	44,985
	150,000	-359,406	-8,789	-355,687	8,138E+043	43,911
	160,000	-359,170	-8,238	-355,602	7,700E+042	42,886
	170,000	-358,870	-7,554	-355,523	8,117E+041	41,909
	180,000	-358,602	-6,955	-355,450	9,467E+040	40,976
	190,000	-358,356	-6,419	-355,384	1,213E+040	40,084
	200,000	-358,128	-5,931	-355,322	1,698E+039	39,230
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H2S(g)		34,076	41,518	1,000	34,076	22,414
O3(g)		47,998	58,482	1,000	47,998	22,414
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
S		32,060	39,062	1,000	32,060	15,488
O2(g)		31,999	38,988	1,000	31,999	22,414
H2O(g)		18,015	21,950	1,000	18,015	22,414

Таблиця А.9 – Результати розрахунків рівноваги

<b>3H2S(g)+4O3(g)=3H2SO4(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-2710,758	-675,727	-2526,183	1,000E+308	308,000
	10,000	-2710,902	-676,245	-2519,423	1,000E+308	308,000
	20,000	-2711,026	-676,676	-2512,659	1,000E+308	308,000
	30,000	-2711,122	-677,000	-2505,890	1,000E+308	308,000
	40,000	-2711,186	-677,205	-2499,119	1,000E+308	308,000
	50,000	-2711,226	-677,331	-2492,346	1,000E+308	308,000
	60,000	-2711,244	-677,386	-2485,573	1,000E+308	308,000
	70,000	-2711,241	-677,378	-2478,799	1,000E+308	308,000
	80,000	-2711,219	-677,315	-2472,025	1,000E+308	308,000
	90,000	-2711,179	-677,203	-2465,253	1,000E+308	308,000
	100,000	-2711,121	-677,046	-2458,481	1,000E+308	308,000
	110,000	-2711,047	-676,851	-2451,712	1,000E+308	308,000
	120,000	-2710,958	-676,621	-2444,944	1,000E+308	308,000
	130,000	-2710,854	-676,359	-2438,179	1,000E+308	308,000
	140,000	-2710,735	-676,069	-2431,417	2,693E+307	307,430
	150,000	-2710,604	-675,755	-2424,658	2,140E+299	299,330
	160,000	-2710,460	-675,418	-2417,902	4,029E+291	291,605
	170,000	-2710,303	-675,062	-2411,150	1,694E+284	284,229
	180,000	-2710,136	-674,687	-2404,401	1,509E+277	277,179
	190,000	-2709,957	-674,297	-2397,656	2,711E+270	270,433
	200,000	-2709,767	-673,893	-2390,915	9,405E+263	263,973
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt.-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H2S(g)		34,076	34,745	3,000	102,227	67,241
O3(g)		47,998	65,255	4,000	191,993	89,654
		<b>g/mol</b>	<b>wt.-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H2SO4(g)		98,073	100,000	3,000	294,220	67,241

Таблиця А.10 – Результати розрахунків рівноваги

<b>2H2S(g)+O2(g)=2S+2H2O(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-443,012	-176,122	-394,904	3,343E+075	75,524
	10,000	-442,869	-175,608	-393,146	3,407E+072	72,532
	20,000	-442,723	-175,101	-391,392	5,567E+069	69,746
	30,000	-442,575	-174,604	-389,644	1,392E+067	67,144
	40,000	-442,425	-174,119	-387,900	5,113E+064	64,709
	50,000	-442,274	-173,642	-386,161	2,661E+062	62,425
	60,000	-442,120	-173,174	-384,427	1,903E+060	60,279
	70,000	-441,966	-172,717	-382,698	1,818E+058	58,259
	80,000	-441,810	-172,271	-380,973	2,263E+056	56,355
	90,000	-441,655	-171,837	-379,252	3,592E+054	54,555
	100,000	-440,688	-169,212	-377,547	7,154E+052	52,855
	110,000	-440,512	-168,745	-375,857	1,757E+051	51,245
	120,000	-436,829	-159,264	-374,214	5,284E+049	49,723
	130,000	-436,512	-158,467	-372,626	1,922E+048	48,284
	140,000	-436,170	-157,631	-371,045	8,227E+046	46,915
	150,000	-435,799	-156,744	-369,473	4,097E+045	45,612
	160,000	-435,336	-155,662	-367,911	2,349E+044	44,371
	170,000	-434,741	-154,305	-366,361	1,538E+043	43,187
	180,000	-434,205	-153,108	-364,824	1,140E+042	42,057
	190,000	-433,711	-152,030	-363,298	9,477E+040	40,977
	200,000	-433,248	-151,040	-361,783	8,777E+039	39,943
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H2S(g)		34,076	68,049	2,000	68,152	44,827
O2(g)		31,999	31,951	1,000	31,999	22,414
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
S		32,060	64,024	2,000	64,120	30,976
H2O(g)		18,015	35,976	2,000	36,030	44,827

Таблиця А.11 – Результати розрахунків рівноваги

<b>2H2S(g)+3O2(g)=2SO2(g)+2H2O(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-1036,034	-152,005	-994,514	1,575E+190	190,197
	10,000	-1036,134	-152,363	-992,992	1,583E+183	183,199
	20,000	-1036,229	-152,693	-991,467	4,767E+176	176,678
	30,000	-1036,321	-153,002	-989,939	3,862E+170	170,587
	40,000	-1036,410	-153,291	-988,407	7,654E+164	164,884
	50,000	-1036,495	-153,559	-986,873	3,416E+159	159,533
	60,000	-1036,576	-153,806	-985,336	3,190E+154	154,504
	70,000	-1036,654	-154,035	-983,797	5,848E+149	149,767
	80,000	-1036,728	-154,247	-982,255	1,987E+145	145,298
	90,000	-1036,799	-154,445	-980,712	1,189E+141	141,075
	100,000	-1036,866	-154,628	-979,166	1,197E+137	137,078
	110,000	-1036,931	-154,799	-977,619	1,947E+133	133,289
	120,000	-1036,992	-154,958	-976,071	4,936E+129	129,693
	130,000	-1037,051	-155,106	-974,520	1,886E+126	126,275
	140,000	-1037,107	-155,244	-972,968	1,054E+123	123,023
	150,000	-1037,161	-155,372	-971,415	8,391E+119	119,924
	160,000	-1037,212	-155,490	-969,861	9,283E+116	116,968
	170,000	-1037,260	-155,601	-968,306	1,396E+114	114,145
	180,000	-1037,306	-155,703	-966,749	2,796E+111	111,447
	190,000	-1037,349	-155,798	-965,192	7,321E+108	108,865
	200,000	-1037,390	-155,885	-963,633	2,464E+106	106,392
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H2S(g)		34,076	41,518	2,000	68,152	44,827
O2(g)		31,999	58,482	3,000	95,996	67,241
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
SO2(g)		64,059	78,050	2,000	128,118	44,827
H2O(g)		18,015	21,950	2,000	36,030	44,827

Таблиця А.12 – Результати розрахунків рівноваги

<b>2H<sub>2</sub>S(g)+SO<sub>2</sub>(g)=3S+2H<sub>2</sub>O(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-146,501	-188,180	-95,100	1,540E+018	18,187
	10,000	-146,237	-187,231	-93,222	1,581E+017	17,199
	20,000	-145,970	-186,305	-91,355	1,902E+016	16,279
	30,000	-145,702	-185,406	-89,496	2,643E+015	15,422
	40,000	-145,433	-184,533	-87,647	4,178E+014	14,621
	50,000	-145,163	-183,683	-85,806	7,429E+013	13,871
	60,000	-144,892	-182,858	-83,973	1,470E+013	13,167
	70,000	-144,622	-182,058	-82,148	3,204E+012	12,506
	80,000	-144,352	-181,283	-80,332	7,636E+011	11,883
	90,000	-144,083	-180,534	-78,523	1,974E+011	11,295
	100,000	-142,599	-176,503	-76,737	5,531E+010	10,743
	110,000	-142,302	-175,718	-74,976	1,668E+010	10,222
	120,000	-136,748	-161,418	-73,286	5,467E+009	9,738
	130,000	-136,242	-160,148	-71,678	1,940E+009	9,288
	140,000	-135,702	-158,825	-70,083	7,268E+008	8,861
	150,000	-135,119	-157,430	-68,502	2,863E+008	8,457
	160,000	-134,398	-155,748	-66,935	1,182E+008	8,073
	170,000	-133,482	-153,657	-65,389	5,106E+007	7,708
	180,000	-132,654	-151,810	-63,861	2,301E+007	7,362
	190,000	-131,892	-150,146	-62,352	1,078E+007	7,033
	200,000	-131,177	-148,618	-60,858	5,238E+006	6,719
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H <sub>2</sub> S(g)		34,076	51,548	2,000	68,152	44,827
SO <sub>2</sub> (g)		64,059	48,452	1,000	64,059	22,414
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
S		32,060	72,748	3,000	96,180	46,464
H <sub>2</sub> O(g)		18,015	27,252	2,000	36,030	44,827

Таблиця А.13 – Результати розрахунків рівноваги

<b>H<sub>2</sub>S(g)+O(g)=S+H<sub>2</sub>O(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-470,497	-145,903	-430,643	2,286E+082	82,359
	10,000	-470,499	-145,912	-429,184	1,518E+079	79,181
	20,000	-470,499	-145,912	-427,725	1,660E+076	76,220
	30,000	-470,497	-145,906	-426,266	2,847E+073	73,454
	40,000	-470,494	-145,895	-424,807	7,334E+070	70,865
	50,000	-470,489	-145,878	-423,348	2,733E+068	68,437
	60,000	-470,482	-145,857	-421,889	1,424E+066	66,154
	70,000	-470,473	-145,832	-420,431	1,009E+064	64,004
	80,000	-470,464	-145,805	-418,973	9,455E+061	61,976
	90,000	-470,453	-145,776	-417,515	1,146E+060	60,059
	100,000	-470,037	-144,644	-416,063	1,764E+058	58,247
	110,000	-470,014	-144,585	-414,616	3,382E+056	56,529
	120,000	-468,238	-140,012	-413,192	7,981E+054	54,902
	130,000	-468,143	-139,775	-411,793	2,285E+053	53,359
	140,000	-468,036	-139,512	-410,397	7,778E+051	51,891
	150,000	-467,914	-139,219	-409,003	3,108E+050	50,493
	160,000	-467,744	-138,823	-407,613	1,442E+049	49,159
	170,000	-467,508	-138,284	-406,227	7,700E+047	47,886
	180,000	-467,300	-137,821	-404,847	4,684E+046	46,671
	190,000	-467,113	-137,413	-403,470	3,219E+045	45,508
	200,000	-466,941	-137,044	-402,098	2,480E+044	44,394
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H <sub>2</sub> S(g)		34,076	68,049	1,000	34,076	22,414
O(g)		15,999	31,951	1,000	15,999	22,414
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
S		32,060	64,024	1,000	32,060	15,488
H <sub>2</sub> O(g)		18,015	35,976	1,000	18,015	22,414

Таблиця А.14 – Результати розрахунків рівноваги

<b>H2S(g)+4O(g)=H2SO4(g)</b>						
	<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
	<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
	0,000	-1710,316	-547,652	-1560,724	3,042E+298	298,483
	10,000	-1710,731	-549,146	-1555,240	8,508E+286	286,930
	20,000	-1711,130	-550,529	-1549,742	1,453E+276	276,162
	30,000	-1711,511	-551,810	-1544,230	1,267E+266	266,103
	40,000	-1711,875	-552,989	-1538,706	4,825E+256	256,684
	50,000	-1712,221	-554,077	-1533,171	7,007E+247	247,846
	60,000	-1712,551	-555,083	-1527,625	3,439E+239	239,536
	70,000	-1712,865	-556,013	-1522,069	5,131E+231	231,710
	80,000	-1713,165	-556,875	-1516,505	2,118E+224	224,326
	90,000	-1713,452	-557,675	-1510,932	2,223E+217	217,347
	100,000	-1713,725	-558,417	-1505,351	5,509E+210	210,741
	110,000	-1713,986	-559,107	-1499,764	3,013E+204	204,479
	120,000	-1714,235	-559,748	-1494,169	3,425E+198	198,535
	130,000	-1714,472	-560,345	-1488,569	7,663E+192	192,884
	140,000	-1714,698	-560,900	-1482,963	3,213E+187	187,507
	150,000	-1714,914	-561,417	-1477,351	2,415E+182	182,383
	160,000	-1715,120	-561,898	-1471,734	3,125E+177	177,495
	170,000	-1715,317	-562,346	-1466,113	6,714E+172	172,827
	180,000	-1715,504	-562,763	-1460,488	2,315E+168	168,365
	190,000	-1715,682	-563,151	-1454,858	1,243E+164	164,094
	200,000	-1715,851	-563,513	-1449,225	1,010E+160	160,004
<b>Formula</b>		<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H2S(g)		34,076	34,745	1,000	34,076	22,414
O(g)		15,999	65,255	4,000	63,998	89,654
		<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
H2SO4(g)		98,073	100,000	1,000	98,073	22,414



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ**

---

кафедра прикладної екології та охорони праці

**Кваліфікаційна робота на тему:  
Дослідження способів очистки газів від сірководню в  
полях високої напруженості**

**Виконала:** студентка групи 8.1839  
Іванова Є. К.

**Науковий керівник:** доцент, к.т.н. Кожемякін Г. Б.  
**Рецензент:** професор, д.т.н. Куріс Ю.В

# Об'єкт, предмет дослідження та наукова новизна роботи 1

Об'єкт дослідження – підприємства хімічної та металургійної галузей промисловості.

Предмет дослідження – сірководневмісні промислові гази, що надходять у атмосферне повітря.

## Наукова новизна:

- Виявлено ефективність застосування методу обробки газів, що містять сірководень, стримерним розрядом;
- Було встановлено термодинамічні параметри основних можливих реакцій, що відбуваються під час обробки забруднених газів;
- Порівняно ефективність очищення сірководню озonom та киснем;
- Визначені основні параметри, які впливають на процес знешкодження сірководню стримерним розрядом.

# ВПЛИВ СІРКОВОДНЮ НА ЛЮДИНУ

Рівень	Класифікація	Час впливу				
		10 хвилин	30 хвилин	1 година	4 години	8 годин
1	Концентрація сірководню, що не викликає непрацездатність, мг/м <sup>3</sup>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
2	Концентрація сірководню, що викликає втрату працездатності, мг/м <sup>3</sup>	60	45	39	28	24
3	Населення з врахування вразливих індивідів, можливість шкоди для життя, здоров'я, навіть смерть, мг/м <sup>3</sup>	106	85	71	52	44
4	Мінімальна концентрація сірководню, що розглядається, як неминуче небезпечна для життя та здоров'я , мг/м <sup>3</sup>	948	720	605	428	-

# Основні існуючі методи очищення газів від сірководню

3

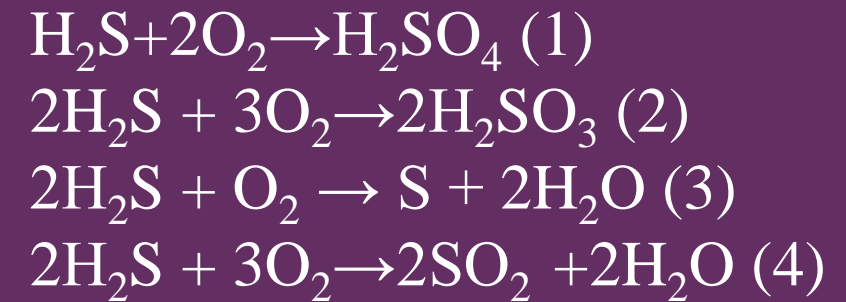
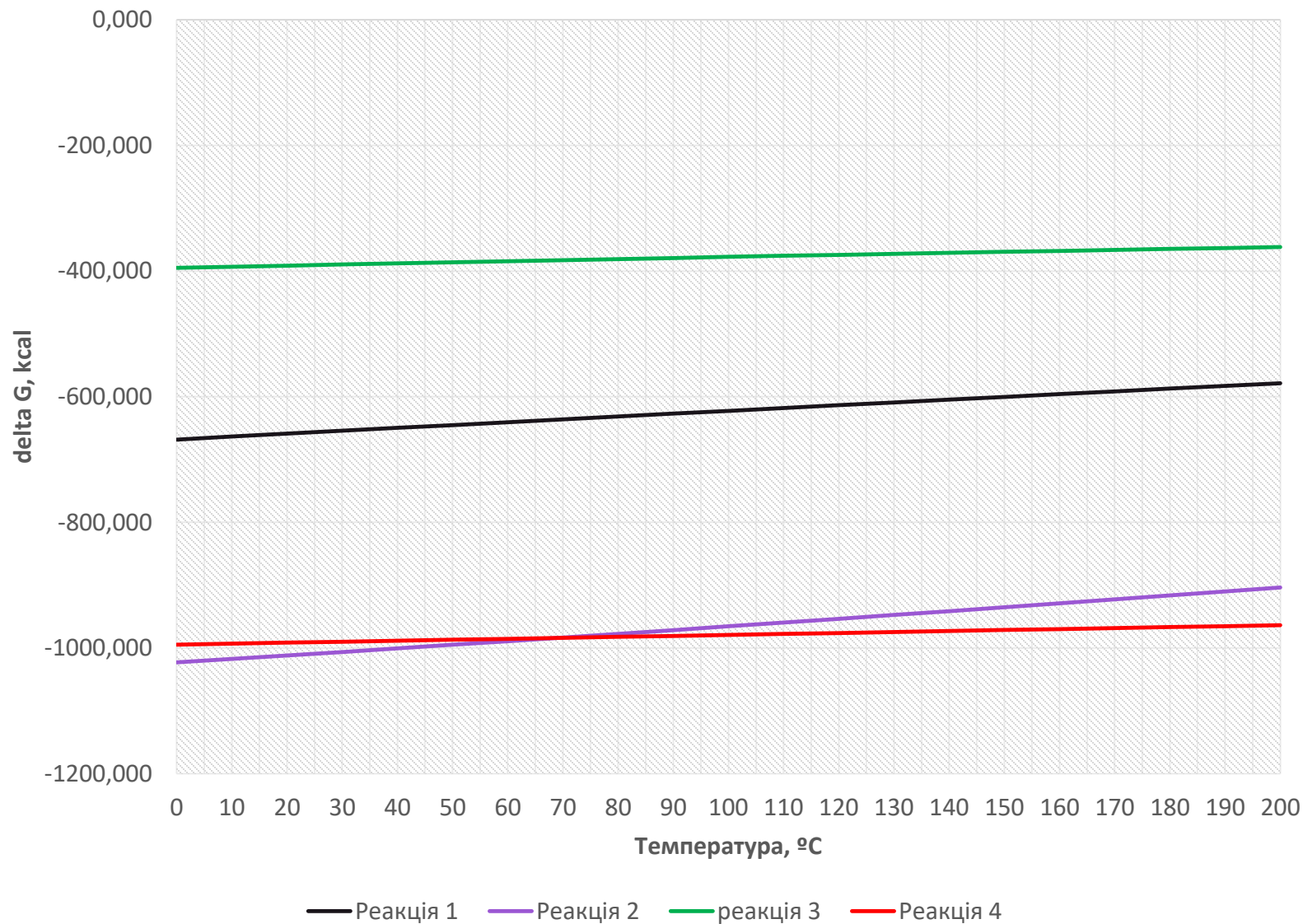
СУХІ	МОКРІ
<p>Засновані на хімічному реагуванні сірководню з поглиначем, або на адсорбційних та каталітичних властивостях очисної маси.</p>	<p>Спосіб очистки з застосуванням рідких реагентів, що абсорбують сірководень з газу (розчини етаноламінів, фосфатні, миш'яково-лужні, содові та ін.).</p>
<p>В якості абсорбентів використовують:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- активоване вугілля;</li><li>- гідрокис заліза.</li></ul> <p>Для установок великої продуктивності необхідна велика площа.</p>	<p>Переваги:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- непереривність процесу;</li><li>- компактність установки;</li><li>- простота і економічність експлуатації;</li><li>- при деяких способах очистки можна отримати сірку.</li></ul>
<p>Ступінь очистки газу від <math>H_2S</math> може досягати до 100%</p>	<p>Ступінь очистки газу від <math>H_2S</math> складає 90—98%.</p>

# Постановка завдання дослідження 4

- порівняти ймовірність протікання реакцій окиснення сірководню киснем та озоном при зміні температури процесу;
- встановити найбільш вірогідні продукти реакції, які отримуються при окисненні сірководню киснем та озоном;
- розробити конструкцію лабораторної установки для знешкодження сірководню озоном;
- експериментально встановити вплив зміни концентрації сірководню на ефективність його окиснення озоном;
- встановити залежність ефективності окиснення сірководню озоном від зміни часу перебування газоповітряної суміші в реакційній камері;
- розробити заходи з охорони праці та техногенної безпеки, які необхідно дотримуватися під час проведення експериментів.

# ОКИСНЕННЯ СІРКОВОДНЮ КИСНЕМ

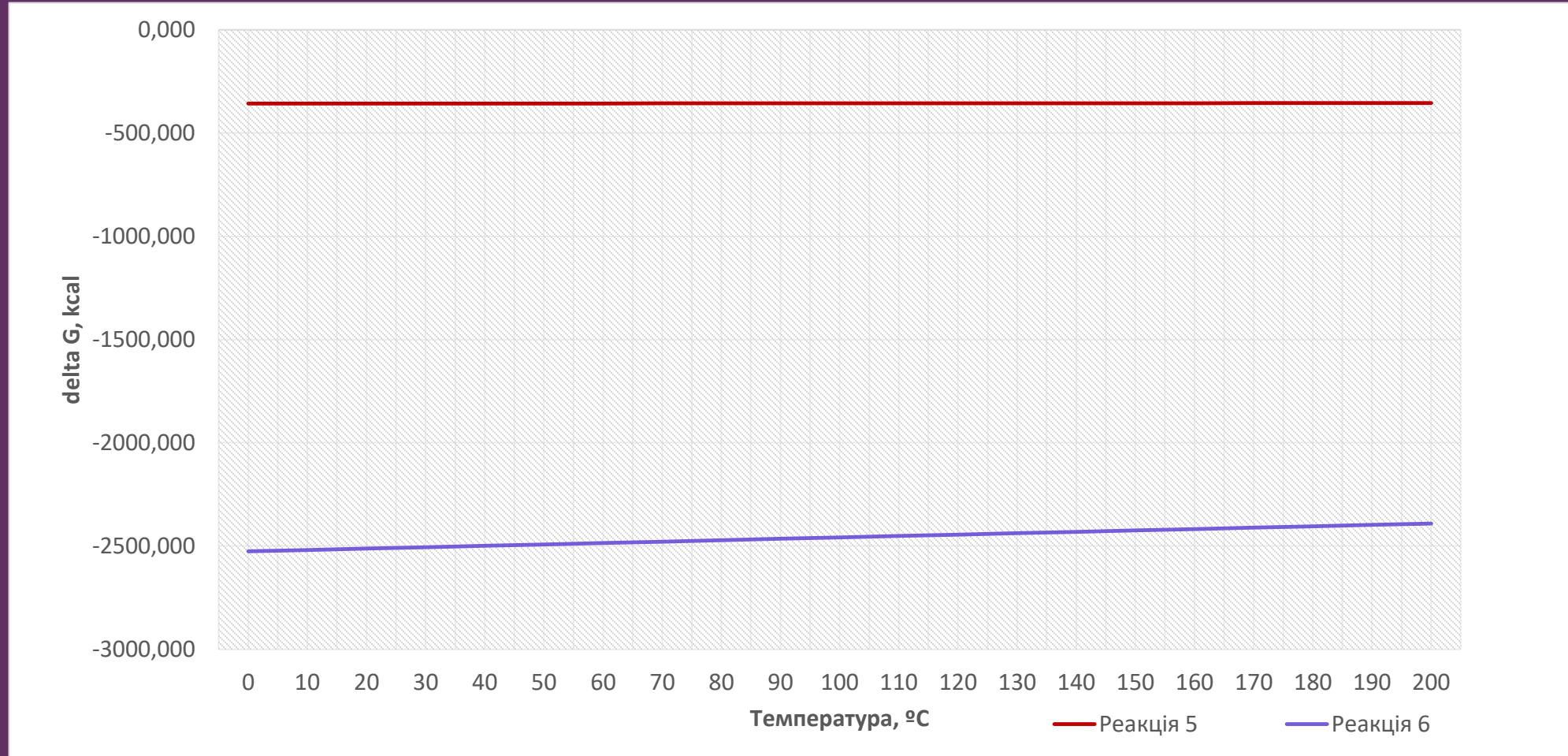
5



Результати розрахунку констант рівноваги в інтервалі температур 0 - 200°C.

# ОКИСНЕННЯ СІРКОВОДНЮ ОЗОНОМ

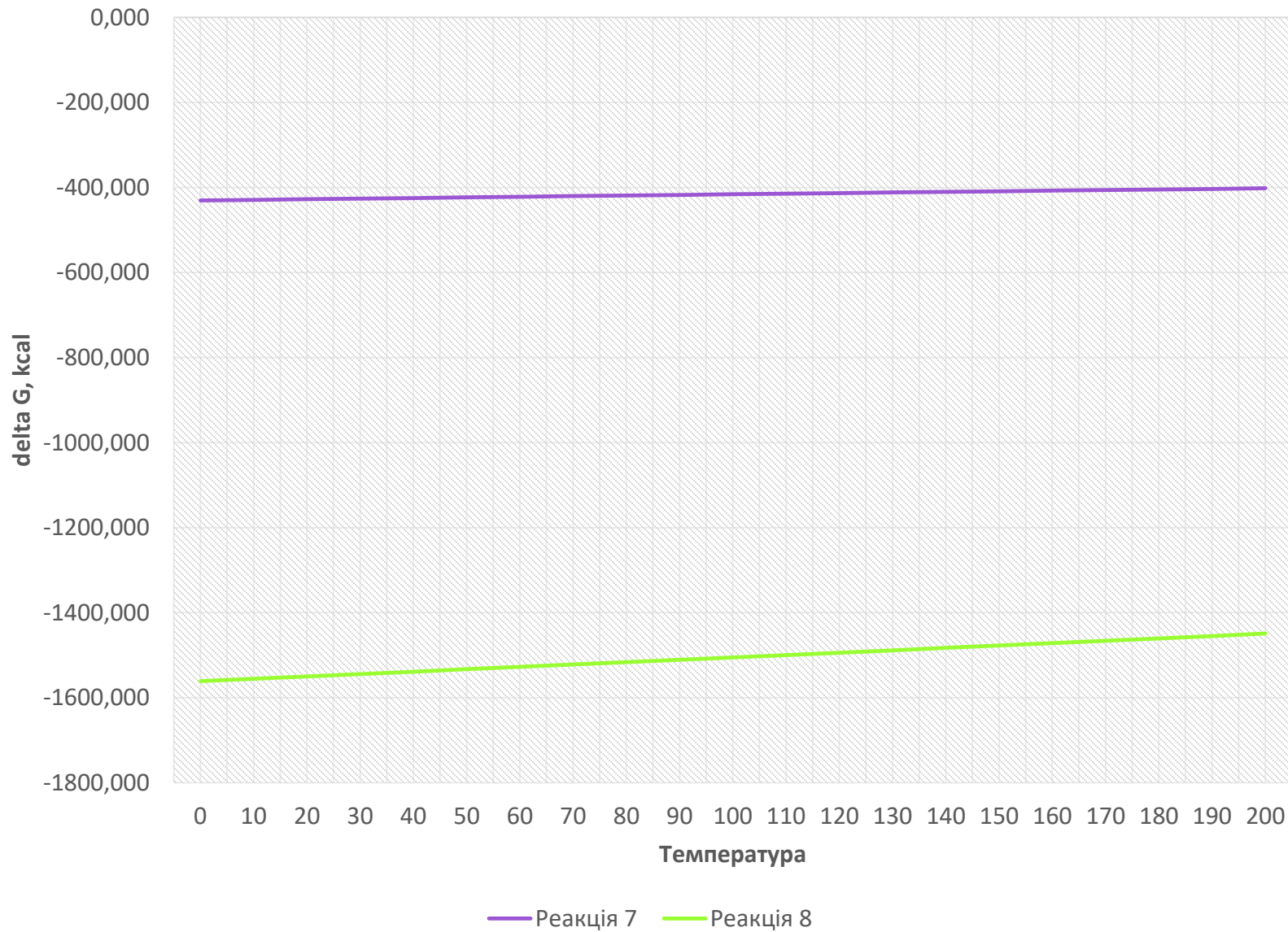
6



Результати розрахунку констант рівноваги в інтервалі температур 0 - 200°C.

# Взаємодія сірководню з атомарним киснем

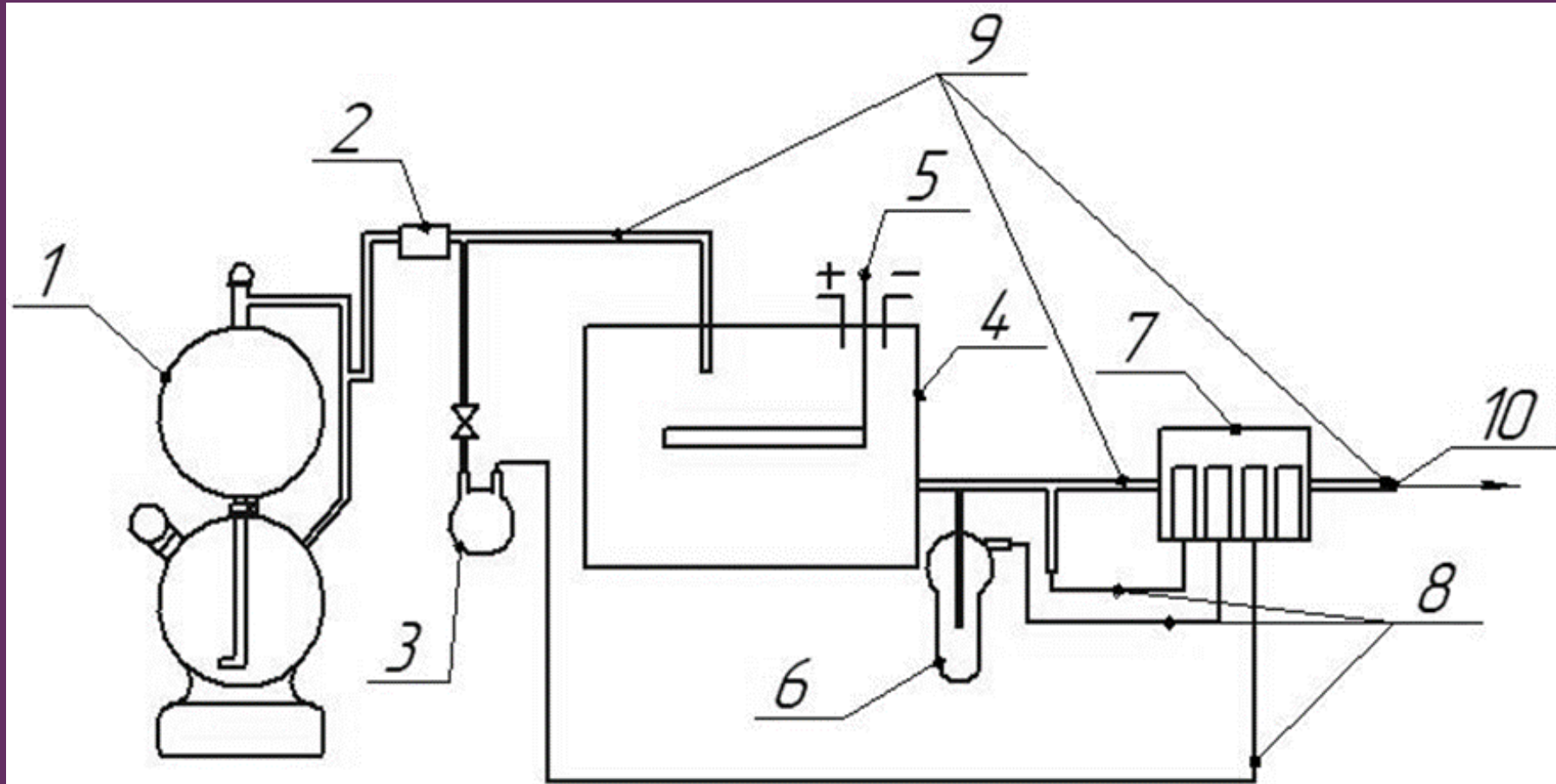
7





# СХЕМА ЛАБОРАТОРНОЇ УСТАНОВКИ

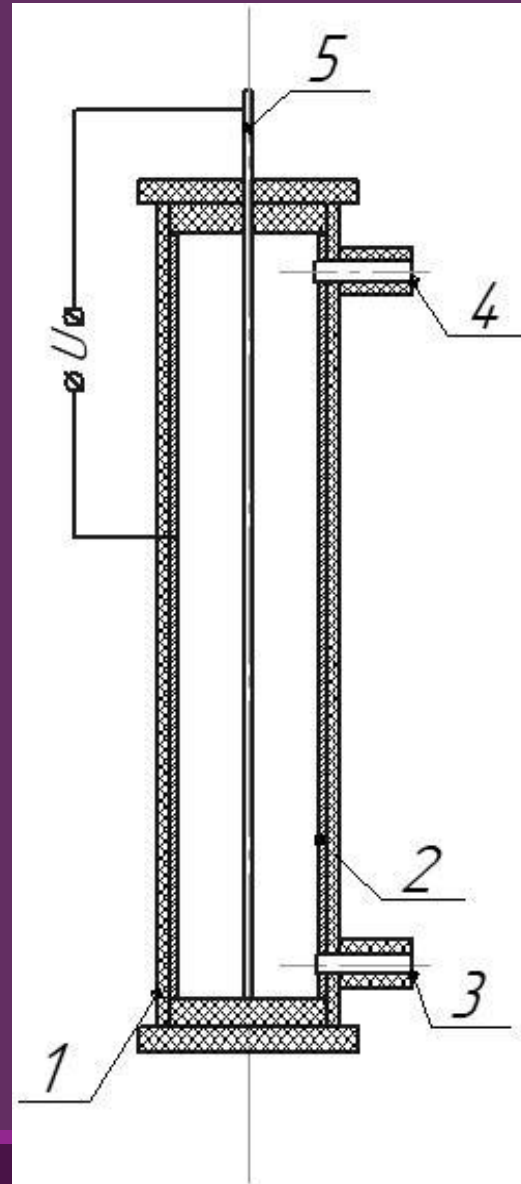
8



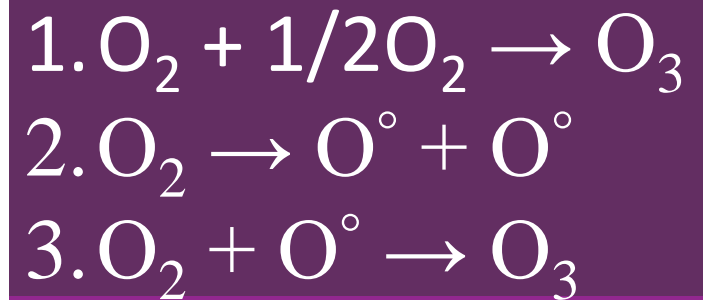
1 – апарат Кіппа; 2 – підігрівач газу; 3 – установка для визначення концентрацій сірководню; 4 – камера для очищення газу; 5 – подача напруги; 6 – установка для визначення концентрацій озону;  
7 – електроаспіратор; 8, 9 – трубопровід; 10 – вихід очищеного газу

# Схема реакційної камери

9



- 1 – пластиковий корпус;
- 2 - вхідний патрубок;
- 3 - вихідний патрубок;
- 4 - мідна оплітка;
- 5 - дротяний електрод



# Залежність ефективності окиснення від початкової концентрації, витрати та температури

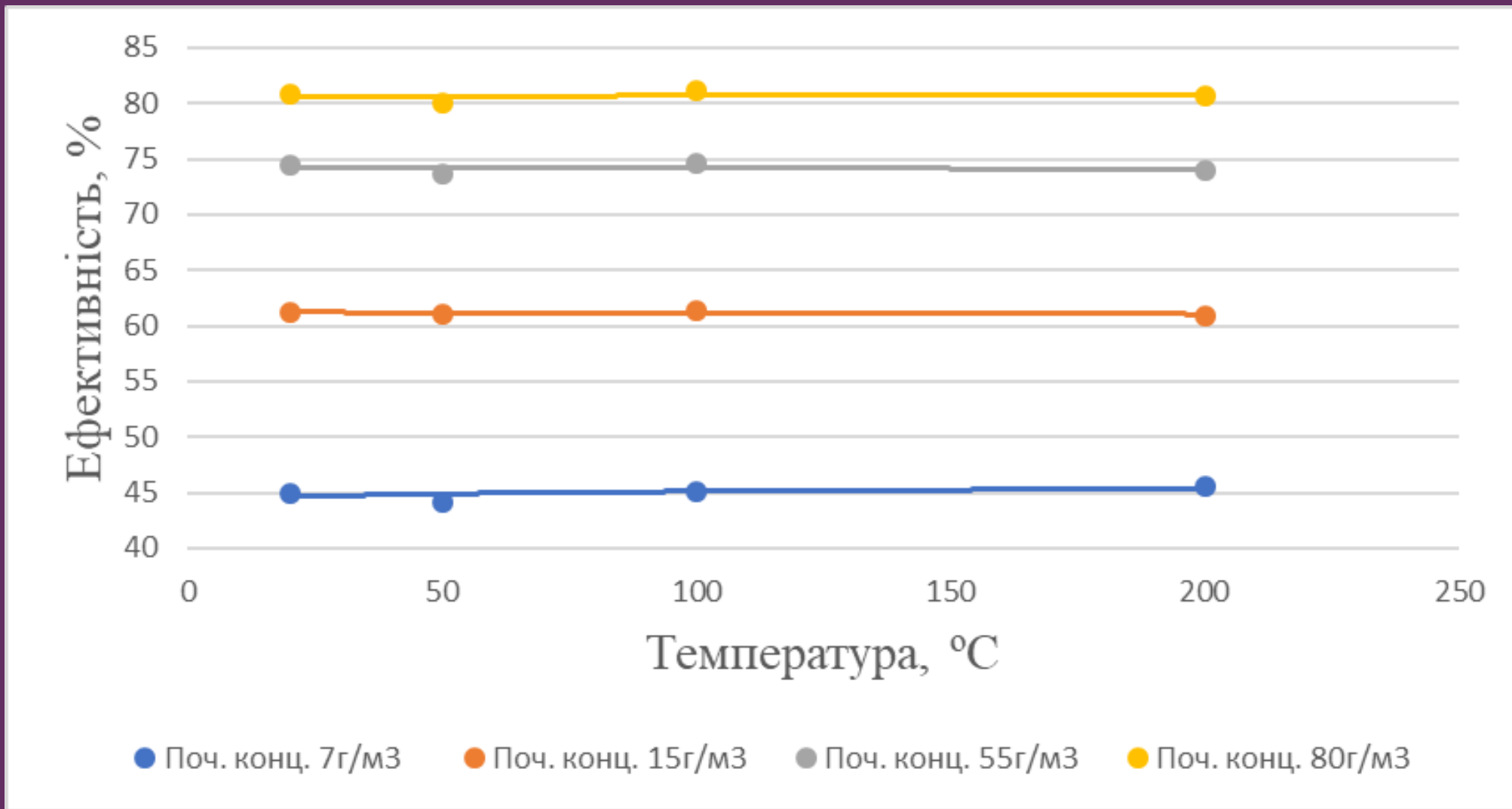


Рисунок 1 - Залежність ефективності окиснення від початкової концентрації та температури

# Залежність ефективності окиснення від основних параметрів обробки газу

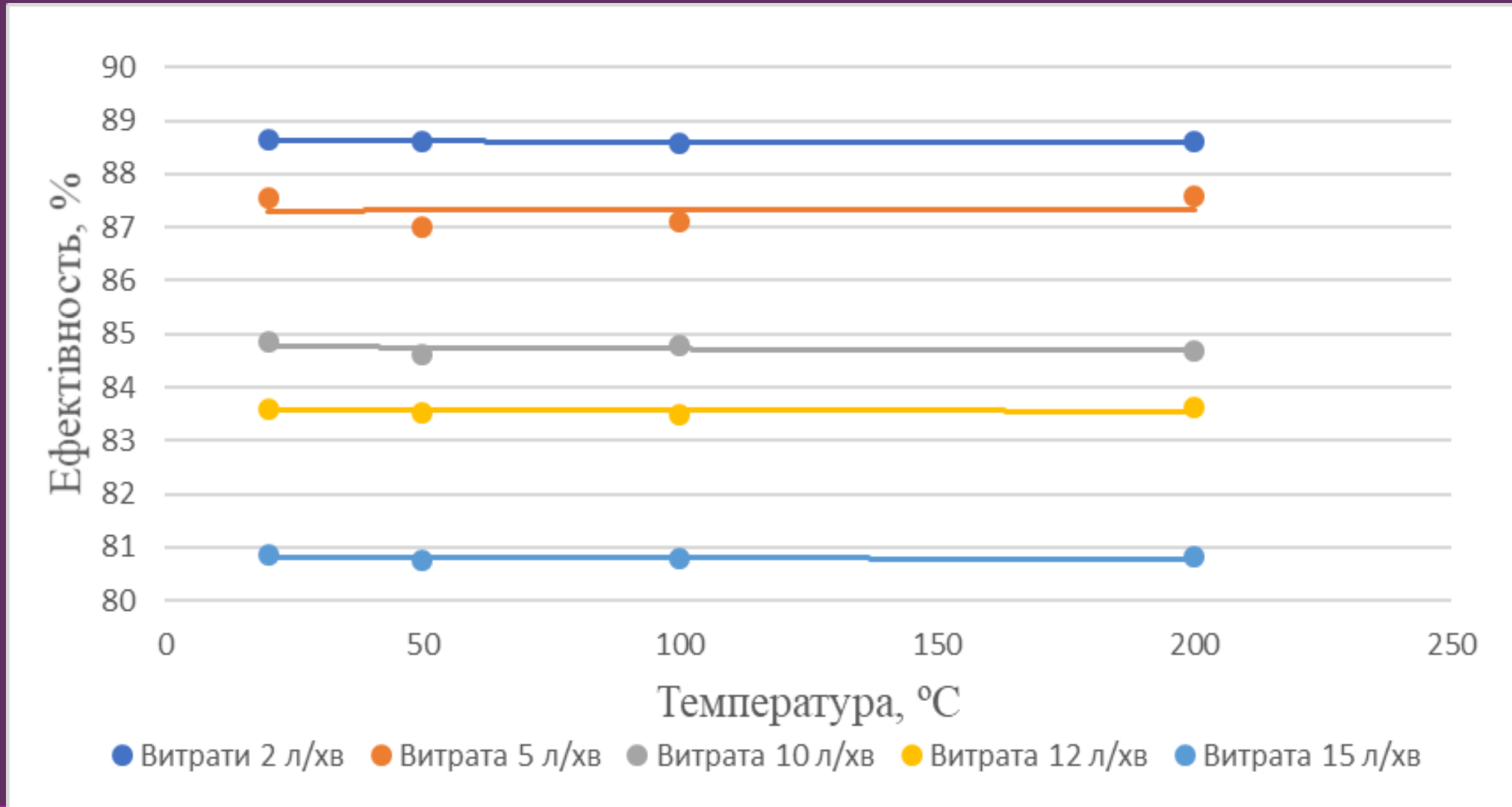


Рисунок 2 - Залежність ефективності окиснення від витрати газоповітряної суміші та температури

# Залежність кінцевої концентрації від основних параметрів обробки газу

12

$$C = C_0 \cdot (1 - e^{A \cdot \tau}),$$

де  $C$  – кінцева концентрація;

$C_0$  – початкова концентрація;

$A$  – емпіричний коефіцієнт;

$\tau$  – час перебування газо-повітряної суміші в каталітичній камері.

# Основні параметри для розрахунку емпіричного коефіцієнту $A$

13

Поч концентрації, г/м <sup>3</sup>	Час перебування газопітряної суміші в камері, сек			
	0,523	0,785	1,57	3,925
7	45	44,2	45,1	45,6
15	61,25	61	61,4	60,9
55	74,45	73,73	74,6	74
80	80,85	80	81,1	80,7

Формула розрахунку емпіричного коефіцієнту:

$$A = \frac{\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right)}{\tau}$$

## Значення емпіричного коефіцієнту для різних початкових концентрацій сірководню в газі та часу перебування газу в реакційній камері

Поч концентрації, г/м <sup>3</sup>	Час перебування газопітряної суміші в камері, сек			
	0,523	0,785	1,57	3,925
7	-1,527	-1,040	-0,507	-0,200
15	-0,937	-0,630	-0,311	-0,126
55	-0,564	-0,388	-0,187	-0,077
80	-0,406	-0,284	-0,133	-0,055

Загальна формула залежності кінцевої концентрації від основних параметрів очистки

$$C = C_0 \cdot (1 - e^{-0,461 \cdot \tau})$$

У дипломній роботі було проведено теоретичні дослідження щодо визначення актуальності знешкодження сірководню, що міститься в промислових газах, та результати проведення експерименту з очищення сірководневмісного газу шляхом обробки його стримерним розрядом.

1. З результату аналітичного огляду встановлено, що найбільш простими і дешевими способами очищення газів, що відходять, від сірководню є адсорбційні, засновані на сорбції сірководню на активних вугіллі і цеолітах, або на окисленні киснем повітря на активованому вугіллі.

2. Встановлено, що перспективним способом для швидкого очищення виробничих газових викидів від сірководню є окислення його озоном.

3. Термодинамічний аналіз показав, що найбільш ефективно проходить очищення від сірководню озоном при виділенні сірчаної кислоти.

4. Розроблена схема лабораторної установки для проведення експериментальних досліджень окиснення сірководню за допомогою озону та обрано методи для визначення концентрацій основних компонентів.

5. Збільшення початкової концентрації у газоповітряній суміші (витрата газоповітряної суміші 15 л/хв.) призведе до збільшення ефективності знешкодження сірководню. Максимальна ступінь очищення становить 80,85 %.

Визначено основні параметри, що впливають на ефективність очищення сірковмісних газів. Проведена математична обробка результатів експерименту та отримана залежність кінцевої концентрації від основних параметрів обробки газу.

6. Проведені експерименти та їх результати свідчать про перспективність подальших дослідно-промислових випробувань з метою підтвердження отриманих даних.