MUBORAK GQIZ SHAROITIDA CHIQINDI GAZLARDAN NATRIY SULFID OLISH

Po‘latov G‘olibjon Murodovich

Olmaliq davlat texnika institutining katta o‘qituvchisi

Abstract: This article presents the results of developing a new absorption method for processing H_2S and improving the technology of obtaining Na_2S from acid gases to increase environmental safety and achieve economic efficiency through the utilization of hydrogen sulfide.

Keywords: acid gases, hydrogen sulfide, sodium hydroxide, absorption, ecology, concentration, corrosion, component, catalyst.

Аннотация: В данной статье представлены результаты разработки нового абсорбционного метода переработки H_2S и совершенствования технологии получения Na_2S из кислых газов для повышения экологической безопасности и достижения экономической эффективности за счет утилизации сероводорода.

Ключевые слова: кислые газы, сероводород, гидроксид натрия, абсорбция, экология, концентрация, коррозия, компонент, катализатор.

Annotatsiya: Ushbu maqolada vodorod sulfidni utilizatsiya qilish orqali ekologik xavfsizlikni oshirish va iqtisodiy samaradorlikka erishish uchun H_2S ni qayta ishlashning yangi absorbsion usul ishlab chiqilib, nordon gazlardan Na_2S olish texnologiyasini takomillashtirish bo‘yicha olingan natijalar keltirilgan.

Kalit so‘zlar: nordon gazlar, vodorod sulfid, natriy gidroksid, absorbsiya, ekologiya, konsentratsiya, korroziya, komponent, katalizator.

Kirish

Hozirgi vaqtda global miqyosda neft-gaz sanoati va kimyo sanoati korxonalarida yiliga 50–70 million tonna vodorod sulfid (H_2S) gaz aralashmalari tarkibida hosil bo‘lishi qayd etilgan. H_2S havoga chiqarilganda atigi 0,008 ppm konsentratsiyada ham inson salomatligi uchun xavfli bo‘lib, >100 ppm darajada esa o‘lim xavfini tug‘diradi. Shu bois, vodorod sulfidni utilizatsiya qilish ekologik xavfsizlikni ta’minlash va sanoat chiqindilarini qayta ishlash bo‘yicha eng dolzarb ilmiy muammolardan biri sanaladi.

Vodorod sulfidni qayta ishlashda gidroksidli neytrallash mexanizmi amaliy jihatdan eng ko‘p qo‘llaniladigan texnologiya hisoblanadi. Bu jarayon ikki asosiy bosqichdan iborat: birinchi bosqichda H_2S natriy gidroksid bilan reaksiyaga kirishib, natriy gidrosulfid (NaHS) hosil qiladi [1-2]:

$$H_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O.$$

Keyingi bosqichda esa NaHS yana NaOH bilan o‘zaro ta’sirlashib, natriy sulfid (Na_2S) hosil bo‘ladi:

$$NaHS + NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O.$$

ISSN 3030-3907

Mazkur yondashuv arzon xomashyo asosida iqtisodiy jihatdan maqbul va ekologik jihatdan nisbatan xavfsiz hisoblanadi.

Yana bir ilg‘or yondashuv – H_2S ni gaz aralashmalaridan selektiv yo‘l bilan ajratib olishdir. Bunda jarayon ikki asosiy bosqichdan iborat: birinchi bosqichda gaz karbonat saqlovchi ishqoriy eritma bilan (odatda Na_2CO_3) reaksiyaga kiradi, eritmaning pH darajasi esa NaOH qo‘shish orqali muvozanatga keltiriladi. Ikkinchi bosqichda gaz tarkibida qolgan H_2S yoqilg‘i qurilmasida yoqiladi va natijada hosil bo‘lgan SO_2 moddasi yana ishqoriy eritma bilan neytrallanadi. Bu usul selektivlik, ajratish darajasi va iqtisodiy jihatdan yuqori samaradorlikka ega [3-4]. Shuningdek, [5] da og‘ir neft tarkibidagi organik oltingugurt birikmalarini (merkaptanlar, sulfidlar, tiofenlar) 380–450°C haroratda NaOH eritmasi bilan qayta ishlash orqali 10% massaviy tarkibli natriy sulfid (Na_2S) olish usuli taklif etilgan. Olingan Na_2S metall sulfidlarini sintez qilishda foydalanilgan. Absorber-regenerator juftligi asosida ishlovchi yana bir tizimda esa amindan tashkil topgan absorbentlar ishtirokida karbonat angidrid ajratiladi, bu tizimda qo‘shimcha issiqlik almashinuvi drossel yoki gidravlik turbina orqali boshqariladi [6-7].

Natriy sulfid sintezining laboratoriya sharoitida amalga oshirilgan bosqichlari, reaksion muhit parametrlarining tanlovi, NaOH eritmasining konsentratsiyasi, absorbsiya vaqti kabi omillar ta’sirida Na_2S hosil bo‘lish jarayonining samaradorligi ilmiy jihatdan o‘rganildi. Nordon gazlaridan H_2S ni yutish sharoiti, reaksiya kinetikasi va texnologik uskunalar imkoniyatlari asosida laboratoriya sinovlari olib borildi, bu orqali optimal sintez shartlari aniqlab berildi.

Tadqiqot natijalari asosida sintez qilingan Na_2S namunalarining fizik-kimyoviy xususiyatlari, strukturasining morfologik va molekulyar tuzilishi turli analitik usullar yordamida baholandi. Xususan, EDS (energiyali dispersiv spektroskopiya), rentgen difraksion tahlil (XRD), SEM (skanerlovchi elektron mikroskopiya), hamda funksional guruhlarni aniqlash uchun infraqizil (IQ) spektroskopiya metodlari qo‘llanildi. Absorbsiya jarayonining matematik hisobi, H_2S yutish hajmi va absorbent (NaOH) sarfini hisoblash orqali material oqimlarining optimal balansini ta’minlash imkoniyati tahlil qilindi.

Ushbu ilmiy ish doirasida H_2S gazini gidroksid natriy (NaOH) eritmasida reaksiyaga kiritish orqali Na_2S olishning laboratoriya sharoitidagi texnologik parametrlari ishlab chiqildi. Reaksiya ikki bosqichli kimyoviy tenglamalar asosida kechadi:

$$H_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O$$

$$NaHS + NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O.$$

Tadqiqot davomida barbotaj usuli orqali H_2S ning NaOH eritmasi bilan reaksiyalashuvi o‘rganildi. H_2S gazi laboratoriyada ZnS+HCl reaksiyasi orqali sintez qilindi. Asosiy tadqiqot parametrlari sifatida NaOH eritmasining

ISSN 3030-3907

konsentratsiyasi (10%-50%) va eritma harorati (20°C-60°C) tanlandi. Olib borilgan tajribalarda NaOH eritmasining 30% konsentratsiyasi, 50°C harorat, 60-90 daqiqa davomida o‘tkazilgan reaksiya eng optimal sharoit sifatida belgilandi. Purkash tezligi butun jarayon davomida bir xil saqlangan. Natijalar shuni ko‘rsatdiki, ushbu parametrlar asosida Na_2S ning hosil bo‘lish darajasi 80-90% ni tashkil etdi. Bu ko‘rsatkich sanoat darajasida qayta ishlash uchun yetarli darajada yuqori bo‘lib, H_2S gazini utilizatsiya qilish va undan foydali mahsulot olish imkonini beradi. Tajriba natijalari H_2S ni iqtisodiy samarali va ekologik xavfsiz yo‘l bilan qayta ishlash imkoniyatini ilmiy jihatdan asoslab berdi.

1-jadval

Laboratoriya sharoitida turli usullarda Na_2S olishning ilmiy tahlili

№	H_2S manbai	Qo‘shimcha reagentlar	NaOH, C (%)	$Ca(OH)_2$ miqdori (g)	NaOH eritmasi (g)	HCl eritmasi (g,25%)	Na_2S unumi (%)
1	$CaSO_4$+C	26 g koks, 25 g $CaCO_3$	20	72.78	215	215	60
2	$CaSO_4$+C	26 g koks, 25 g $CaCO_3$	25	72.78	215	215	70
3	ZnS + $CaCO_3$	36 g $CaCO_3$	30	135	215	316	80
4	ZnS + $CaCO_3$	36 g $CaCO_3$	35	135	215	316	85
5	ZnS + $CaCO_3$	36 g $CaCO_3$	40	135	215	316	90

Vodorod sulfid (H_2S) gazi manbai sifatida ishlatilgan reaktivlar samaradorligi bo‘yicha olib borilgan tajribalar shuni ko‘rsatdiki, rux sulfidi (ZnS) asosidagi 3–5 ta tajriba $CaSO_4$ + C asosida o‘tkazilgan 1–2 ta tajribalarga nisbatan ko‘proq H_2S gazini hosil qiladi. ZnS + HCl reaksiyasi natijasida hosil bo‘lgan H_2S miqdori yuqori bo‘lib, bu NaOH bilan reaksiyaga kirishganda Na_2S mahsulotining yuqori konsentratsiyasini ta’minlaydi. Ayniqsa, 30% konsentratsiyadagi NaOH eritmasida olib borilgan reaksiyalarda Na_2S ning ustun hosil bo‘lishi qayd etildi. 30% dan yuqori NaOH kontsentratsiyalari reaksiya muhitining pH darajasini >12 holatda ushlab turadi, bu esa HS^- ionlarining S^{2-} ionlariga aylanishini ta’minlaydi va natijada Na_2S hosil bo‘ladi (1-jadval).

Barcha tajribalarda bug‘latish bosqichi bir xil sharoitda 120°C haroratda va 1 soat davomida olib borildi. Bu jarayon yakuniy eritmani kontsentratsiyalash, ortiqcha suvni bug‘latib chiqarish va Na_2S ni ajratib olishga xizmat qildi. Shunday qilib, optimal H_2S manbai, yuqori NaOH konsentratsiyasi va barqaror bug‘latish sharoitlari birgalikda Na_2S mahsulotini olishga imkon berdi.

ISSN 3030-3907

Laboratoriya sharoitida olib borilgan sinov jarayonida kimyoviy reaksiya natijasida ajralib chiqqan toza vodorod sulfid (H_2S) gazi maxsus shlang va shisha naycha orqali 30–45% li natriy gidroksid (NaOH) eritmasi orqali yuborilib absorbsiyaga uchratildi.

2-jadval

Na_2S chiqish unumining NaOH konsentratsiyasiga bog'likligi

№	NaOH konsentratsiyasi (%)	Na_2S chiqish konsentratsiyasi (%)	Na_2S namligi (%)
NS-7	20.0	50.5	25
NS-8	*22.5*	*56.1*	*24*
NS-9	25.0	61.8	25
NS-10	27.5	66.0	22
NS-11	28.5	69.2	23
NS-12	*29.0*	*72.0*	*23*
NS-13	29.5	74.1	21
NS-14	**30.0**	**75.9**	**21**
NS-15	32.5	75.5	22

Tajribada NaOH konsentratsiyasining oshishi bilan Na_2S mahsulotining chiqish konsentratsiyasi va fizik-kimyoviy xossalari o'rtasida aniq bog'liqlik mavjudligini ko'rsatgan. NaOH kontsentratsiyasi 20% dan 30% gacha oshirilganda, Na_2S chiqish konsentratsiyasi 50,5% dan 75,9% gacha barqaror ortgan. Bu esa, gidroksid muhitining ortishi Na_2S hosil bo'lishiga qulay sharoit yaratishini, reaksiya muvozanatining mahsulotlar tomon siljishini anglatadi. Aynan 30% NaOH kontsentratsiyasida maksimal chiqish (75,9%) kuzatilgan bo'lib, undan keyingi oshirishlarda (32,5%) chiqish deyarli o'zgarmagan (75,5%). Bu holat sistemada to'yinganlik holati yuzaga kelganini va kinetik cheklovlar yuzasidan reaksiyaning maksimal samaradorlik chegarasiga yetganini bildiradi (2-jadval).

NaOH konsentratsiyasining oshishi mahsulotdagi Na_2S namligining kamayishiga olib kelgan. Dastlabki 20% NaOH da mahsulot namligi 25% bo'lgan bo'lsa, 30,0% konsentratsiyada bu ko'rsatkich 21% gacha pasaygan. Bu, gidroksid ioni ko'pligi natijasida qattiq Na_2S fazasining kristallanishi va zichlanishiga olib kelganini, ya'ni mahsulotning fizik holati yaxshilanganini ko'rsatadi. NaOH kontsentratsiyasining 30% atrofida bo'lishi Na_2S sintezining optimal shartlari sifatida tavsiya etiladi, chunki ushbu nuqtada eng yuqori konsentratsiyali va eng past namlikdagi mahsulotga erishilgan.

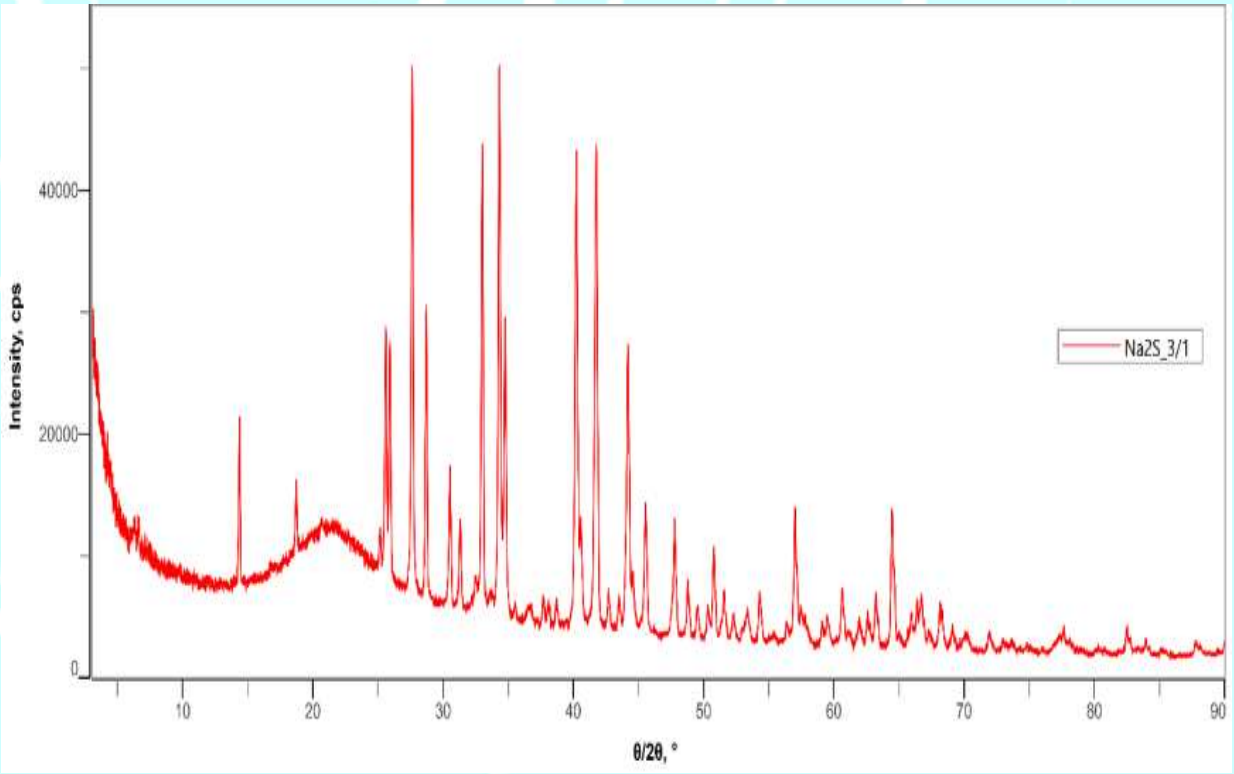
Absorbsion jarayonning davomiyligi reaksiya sharoitlariga qarab 40 dan 60 daqiqagacha bo'lgan. Gazni eritmaga samarali singdirish va massalarning o'zaro ta'sirini intensivlashtirish maqsadida NaOH eritmasi joylashtirilgan kolba magnitli

ISSN 3030-3907

aralashtirgich ustiga o‘rnatilgan, bu esa eritmaning bir xilda harakatlanishini va H_2S ni maksimal darajada yutishni ta’minlagan.

Reaksiya yakunlangach, hosil bo‘lgan Na_2S eritmasi 110–120°C haroratda bug‘latilib kontsentratsiyalash jarayoni amalga oshirildi. Bug‘latish vaqti 30–60 daqiqa oralig‘ida bo‘lib, eritmadan ortiqcha suvni yo‘qotish va natriy sulfidni kristall holda ajratib olishga xizmat qilgan.

Difraksion tahlil natijalariga ko‘ra, Na_2S namunalarida 2θ qiymatlari ~28°, ~32°, ~45° va ~52° atrofida joylashgan kuchli difraksion cho‘qqilar kuzatildi. Ushbu cho‘qqilar rombik kristall tuzilishga ega bo‘lgan Na_2S fazasiga mos keladi.



1-rasm. NS-14 markali Na_2S namunasining XRD tasviri

Cho‘qqilarning keskinligi va aniqligi namunada yuqori darajadagi kristallik mavjudligini ko‘rsatadi va bu Na_2S ning tartibli kristall strukturaga ega ekanligining bevosita eksperimental isbotidir (1-rasm).

Ushbu ilmiy tadqiqot doirasida laboratoriya sharoitida gidratlangan natriy sulfidning ikki xil kristall shakli: $Na_2S·9H_2O$ (nonagidrat) va $Na_2S·5H_2O$ (pentagidrat) sintez qilindi hamda ularning fazaviy xususiyatlari o‘rganildi. Har ikkala birikma ham issiqlik saqlash tizimlarida energiya tashuvchisi sifatida foydalanish uchun istiqbolli materiallar sifatida baholandi.

Foydalanilgan tahlil usullari doirasida sintez qilingan namunalarning fizik, morfologik va fazaviy xossalari bir nechta zamonaviy analitik usullar orqali o‘rganildi. Optik mikroskopiya yordamida kristallarning umumiy tashqi ko‘rinishi, shakli va yuzaki geometriyasi aniqlab olindi. Skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM) orqali esa kristallarning mikrostruktura holati, yuzaning holati va zarrachalar o‘lchami bo‘yicha ma’lumotlar olindi. Rentgen difraksion tahlil (XRD)

ISSN 3030-3907

fazaviy tarkibni aniqlash va kristall tuzilmani identifikatsiya qilishda qo‘llanilib, $Na_2S·9H_2O$ va $Na_2S·5H_2O$ fazalarining mavjudligi tasdiqlandi. Vizual erish harorati testi orqali esa har bir namunada erish jarayoni boshlangan nuqta kuzatilib, ularning termal barqarorligi baholandi.

Kristall shakli va o‘lchami bo‘yicha olib borilgan tahlillar natijasida quyidagilar aniqlandi: Har ikkala gidrat — $Na_2S·9H_2O$ va $Na_2S·5H_2O$ — taxminan ~1 mm o‘lchamdagi, kristallar ko‘rinishida hosil bo‘lgan. Mikroskopik kuzatuvlarga ko‘ra, $Na_2S·9H_2O$ kristallari yirikroq va ko‘p qirrali geometriyaga ega bo‘lib, murakkab yuzaki struktura namoyon qilgan. $Na_2S·5H_2O$ kristallari esa nisbatan silliqroq va zichroq tuzilishga ega bo‘lib, ularning mexanik barqarorligi yuqoriligi bilan ajralib turgan.

Kimyoviy barqarorlikni baholash maqsadida eritmalardan olingan loyqa filtratlar XRD usuli bilan tahlil qilindi va natijada Na_2CO_3 (natriy karbonat) fazasi aniqlandi. Bu holat Na_2S ning atmosferadagi CO_2 bilan reaksiyaga kirishganini ko‘rsatadi, ya’ni quyidagi reaksiya sodir bo‘lgan:

$$Na_2S + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + H_2S.$$

Shu sababli, Na_2S gidratlarining kimyoviy barqarorligini ta’minlash uchun ularni havo bilan to‘g‘ridan-to‘g‘ri aloqa qilmaydigan sharoitda — azot atmosferasida yoki germetik yopilgan idishlarda saqlash tavsiya etiladi.

ADABIYOTLAR RO‘YHATI

1. И.М. Мухаметгалиев, Л.И. Муллахметова, Е.Е. Ласковенкова. Очистка газов от кислых компонентов // журнал Вестник Казанского технологического университета, 2017, Т.20, №3. С 54-59.
2. Eric Simonsson, Eric Dahlquist, Sune Bengtsson. Method of selective separation of hydrogen sulfide and apparatus for its implementation RU2 119 375C1, 1965.
3. Brons G., Myers R.D. Contact with sodium hydroxide to form sodium sulfide, contact of sodium sulfide with water and transition metal to form transition metal sulfide, sodium hydroxide, hydrogen, and impurities. US Patent No. 5635056 A. 2000.
4. Жумабоев А.Г., Содиков У.Х. Разработка схемы использования поглотителя при нейтрализации «кислых газов», образующихся при сжигании кокса в катализаторе блока каталитического риформинга // Universum: технические науки. 2020. №10-2 (79). С 73-76.
6. Исмагилова З.Ф. Использование и развитие принципов безотходной технологии в процессе утилизации высококонцентрированных сероводородсодержащих газов // Успехи современного естествознания. – 2007. – № 2 – С 69-70.
7. Воробьев А.Е., Чжан Лянь Цзы. Применяемые инновационные технологии переработки ПНГ в Китае // Вестник евразийской науки. №2. 2018. С 120-130.

ISSN 3030-3907

8. Копылов А. Ю. Совместное поглощение сероводорода и двуокиси углеродоводно-щелочным раствором. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 2010. -Т. 53. - № 8. - С 92-96.

ISSN 3030-3907