

## ЭКОЛОГИЯ

УДК 66.094.3

## ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ВО ВЛАЖНОМ ВОЗДУХЕ

Л.И. Лейбович, доц., к.т.н., П.А. Пацурковский, асп.,  
Национальный университет кораблестроения им. адм. Макарова, г. Николаев

*Аннотация.* Показано, что окисление сероводорода происходит преимущественно на поверхности контакта фаз при одновременной абсорбции водой  $H_2S$  и кислорода. Получена зависимость, позволяющая определять долю сероводорода, окисляемую на поверхности контакта фаз с учетом параметров окружающей среды и коэффициента орошения.

*Ключевые слова:* сероводород, окисление, абсорбция, массообменный аппарат, поверхность контакта фаз.

## ОКИСНЕННЯ СІРКОВОДНЮ У ВОЛОГОМУ ПОВІТРІ

Л.І. Лейбович, доц., к.т.н., П.А. Пацурковський, асп.,  
Національний університет кораблебудування ім. адм. Макарова, м. Миколаїв

*Анотація.* Показано, що окиснення сірководню відбувається переважно на поверхні контакту фаз за одночасної абсорбції водою  $H_2S$  і кисню. Отримано залежність, котра дозволяє визначити частку сірководню, що окиснюється на поверхні контакту фаз з урахуванням параметрів навколишнього середовища і коефіцієнта зрошування.

*Ключові слова:* сірководень, окиснення, абсорбція, масообмінний апарат, поверхня контакту фаз.

## HYDROGEN SULFIDE OXIDATION IN HUMID AIR

L. Leibovich, Assoc. Prof., Ph. D. (Eng.), P. Patsurkovskiy, P. G.,  
National University of Shipbuilding after Admiral Makarov, Mykolaiv

*Abstract.* It was shown that oxidization of hydrogen sulfide takes place mainly on the surface of phases contact with simultaneous absorption of  $H_2S$  and oxygen by water. The dependence that allows to determine the share of hydrogen sulfide that is oxidized at the surface of phases contact, taking into account the environment parameters and the irrigation coefficient is obtained.

*Key words:* hydrogen sulfide, oxidation, absorption, mass transfer apparatus, surface of phases contact.

## Введение

Как известно, сероводород является коррозионно активным и крайне токсичным веществом, имеющим характерный запах тухлых яиц. Он относится ко второму классу опасности. Взрывоопасен при концентрациях в смеси с воздухом 4,3–46,0 %. Порог ощущения

запаха сероводорода является довольно низким и составляет порядка 0,012–0,03 мг/м<sup>3</sup>, а его ПДК в воздухе рабочей зоны 10 мг/м<sup>3</sup> [1]. Необходимо отметить то, что сероводород содержится в газовых выбросах многих производств, что обуславливает актуальность исследований, связанных с очисткой воздуха от  $H_2S$ .

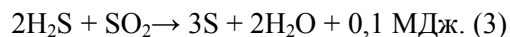
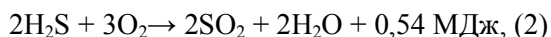
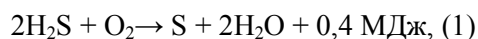
### Анализ публикаций

Среди множества публикаций, посвященных окислению сероводорода кислородом воздуха, наибольший интерес для анализа представляют работы [2–4], в которых приведены данные экспериментальных исследований.

Механизм окисления сероводорода в воде описан в работах [5–7]. Согласно исследованиям [5] время полного окисления сероводорода в воде составляет около 24 ч.

Представленные в работах [5–7] данные по кинетике окисления сероводорода в воде позволяют выполнить математическое моделирование этого процесса с достаточной точностью. В то же время механизм и скорость окисления сероводорода в воздухе остаются малоизученными.

В работе [7] предполагается, что окисление сероводорода кислородом идет по следующим химическим реакциям:



Но данные по константам скоростей химических реакций (1)–(3) не приводятся.

Согласно [1] процесс окисления сероводорода в воздухе идет медленно, а конечным продуктом является сера.

Результаты исследований по качественной оценке самопроизвольного окисления сероводорода в воздухе приведены в работе [2] в виде графика изменения концентрации сероводорода в зависимости от кратности воздухообмена. Отсутствуют данные по длительности эксперимента, а также по температуре и влажности исследуемой газовой смеси. Таким образом, данные [2] достаточно сложно использовать в практических расчетах.

При изучении процесса абсорбции сероводорода [8] было установлено, что данный процесс происходит в режиме мгновенной химической реакции. Определены профили концентраций для реагентов, находящихся у границы раздела фаз [9]. Обработка этих данных позволила получить зависимость,

приведенную на рис. 1, которая позволяет оценить скорость продвижения фронта мгновенной химической реакции.

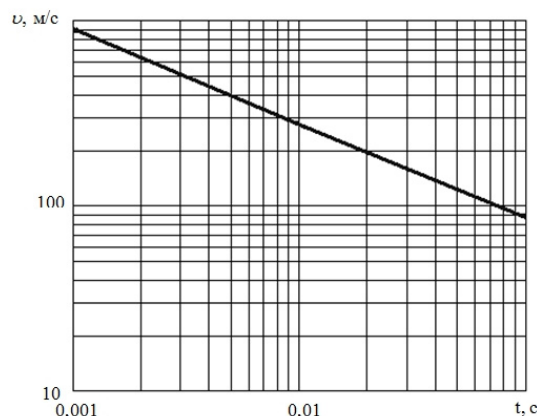


Рис. 1. Зависимость скорости смещения плоскости мгновенной химической реакции вглубь капли от времени контакта фаз

Таким образом, согласно рис. 1, скорость смещения плоскости мгновенной химической реакции вглубь капли может достигать 300 м/с. Одновременно важно отметить, что для изучаемого авторами процесса очистки воздуха от сероводорода, коэффициенты диффузии сероводорода и кислорода в воде при 20 °С [10] являются очень низкими, и составляют:  $D_{\text{H}_2\text{S}} = 1,41 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{\text{O}_2} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Известно, что высокой интенсивностью массообменных процессов при очистке воздуха в газожидкостных системах обладают контактные аппараты с высокой дисперсностью жидкой фазы [11].

Анализ данных [3, 4] показывает, что процесс окисления в жидкой фазе идет более интенсивно, чем в воздухе. В связи с этим встает вопрос поиска метода интенсификации процесса очистки воздуха от сероводорода в газожидкостной системе. Одним из таких методов является орошение массообменного аппарата водой, в результате чего формируется высокодисперсный аэрозоль, имеющий большую поверхность контакта фаз. Это способствует интенсификации абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  водой на поверхности капель.

Расчеты показывают, что для таких аппаратов максимальное время существования сформированной поверхности контакта фаз не превышает 6–10 мс. При таком времени

существования поверхности контакта фаз максимальное расстояние, на которое может сместиться плоскость мгновенной реакции вглубь капли, не превышает 2 мкм.

В связи с этим возникла необходимость оценки влияния гидродинамической обстановки в капле жидкости, обтекаемой потоком воздуха, на перемещение потоков веществ в зону протекания мгновенной химической реакции.

Высокодисперсный аэрозоль, образуемый в контактных аппаратах, движется в потоке газа со скольжением. При наличии скольжения потоков в фазах выявлено наличие вихревого движения в каплях жидкости [12]. В результате математического моделирования установлено [13], что вихрь движения жидкости внутри капли смещен в сторону ее лобовой части. При этом не соблюдается постоянство скорости движения жидкости у поверхности раздела фаз, что может существенно влиять на равномерность процесса абсорбции по поверхности капли.

В результате проведенных исследований [14] было установлено, что площадь поверхности капли, которая обновляется за время ее существования, составляет не более 3 %. Таким образом, полученные данные показали, что обновление поверхности контакта фаз практически отсутствует.

### Цель и постановка задачи

Целью настоящих исследований является определение механизма окисления сероводорода кислородом воздуха при наличии в нем капельной влаги. Для достижения поставленной цели необходимо создание специализированного исследовательского стенда и проведение многофакторного эксперимента.

### Исследование окисления сероводорода при различной влажности воздуха

Проведены экспериментальные исследования окисления сероводорода при его циркуляции в замкнутом контуре экспериментального стенда. Подробное описание экспериментального стенда приведено в работе [4]. Относительная влажность воздуха в замкнутом контуре поддерживалась близкой 95 %.

Для описания кинетики процесса окисления сероводорода кислородом воздуха использовали следующую зависимость:

$$k = n_{\text{OH}_2\text{S}} \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot V} \cdot \ln \frac{1}{1 - \frac{C}{C_0}}, \quad (4)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции;  $n_{\text{OH}_2\text{S}}$  – количество молей сероводорода в воздухе замкнутого контура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура воздуха в контуре;  $p$  – давление воздуха в контуре;  $V$  – объем воздуха в контуре;  $C$  и  $C_0$  – текущая и начальная концентрации сероводорода в воздухе соответственно.

Для более удобного представления экспериментальные данные обработаны в виде зависимости

$$\bar{C} = f(\bar{T}),$$

где  $\bar{C} = C_0 / C_i$  – отношение начальной концентрации сероводорода к текущей;  $\bar{T} = T_i / T$  – безразмерное время эксперимента, определяемое как отношение текущего времени к суммарному времени эксперимента.

Результаты исследований приведены на рис. 2.

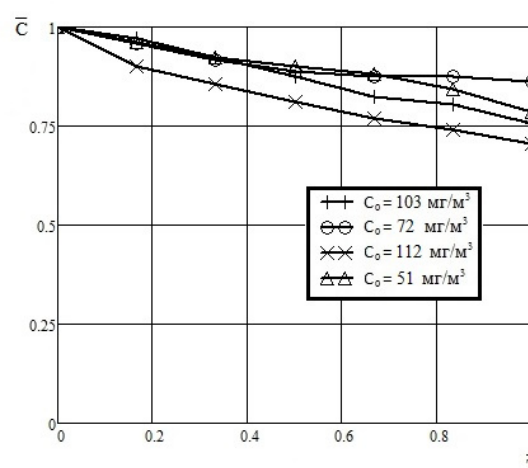


Рис. 2. Данные по окислению сероводорода при его циркуляции во влажном воздухе

Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод, что наличие паров воды в очищаемом воздухе интенсифицирует про-

цесс самопроизвольного окисления сероводорода кислородом воздуха. Далее стало целесообразным изучить механизм влияния наличия капельной влаги на эффективность очистки воздуха от сероводорода. Предварительные данные исследований по окислению сероводорода в орошаемом водой массообменном аппарате приведены в работе [15].

Анализируя данные работы [15], можно выделить следующие две составляющие окисления сероводорода во влажном воздухе замкнутого контура:

- непосредственно во влажном воздухе;
- в воде, которая абсорбировала некоторое количество сероводорода и кислорода.

Окисление сероводорода кислородом воздуха при высокой влажности оценивалось на базе регрессионной зависимости, полученной при обработке экспериментальных данных и приведенной в работе [3].

Оценка доли сероводорода, абсорбируемого водой, выполнялась на основании данных по равновесию между концентрациями сероводорода в воздухе и воде [16].

Анализ экспериментальных данных по абсорбции сероводорода водой показывает, что количество поглощаемого сероводорода водой составляло не более 0,5 % от общего количества удаленного сероводорода при изменении коэффициента орошения от 0,04 до 0,096 кг/кг, что позволяет упростить анализ полученных экспериментальных данных. В проведенных экспериментах поверхность контакта фаз формировалась в массообменном аппарате и сепараторе капель жидкости, состоящем из щелевой и насыпной насадок (инталокс, керамзит), объемом 0,015 м<sup>3</sup>. Данные по параметрам режимов экспериментальных исследований по окислению сероводорода в орошаемом водой массообменном аппарате приведены в табл. 1.

Таблица 1 Режимы экспериментальных исследований по окислению сероводорода

| Обозначение  | Коэффициент орошения, кг/кг | Температура, °С |      | Относительная влажность | Начальная концентрация, мг/м <sup>3</sup> |
|--------------|-----------------------------|-----------------|------|-------------------------|---|
|              |                             | воздуха         | воды |                         |   |
| × - керамзит | 0,067                       | 21,5            | 19,0 | 0,77                    | 100                                       |
| + - керамзит | 0,048                       | 21,0            | 17,4 | 0,70                    | 53  |
| - керамзит   | 0,096                       | 21,2            | 19,2 | 0,83                    | 100                                       |
| ◇ - керамзит | 0,056                       | 16,9            | 13,8 | 0,70                    | 94  |
| Δ - керамзит | 0,064                       | 20,5            | 17,9 | 0,76                    | 87  |
| ○ - инталокс | 0,080                       | 21,1            | 18,2 | 0,80                    | 46  |
| ■ - инталокс | 0,032                       | 20,1            | 16,5 | 0,69                    | 97  |

Данные экспериментальных исследований по окислению сероводорода в орошаемом водой массообменном аппарате приведены на рис. 3.

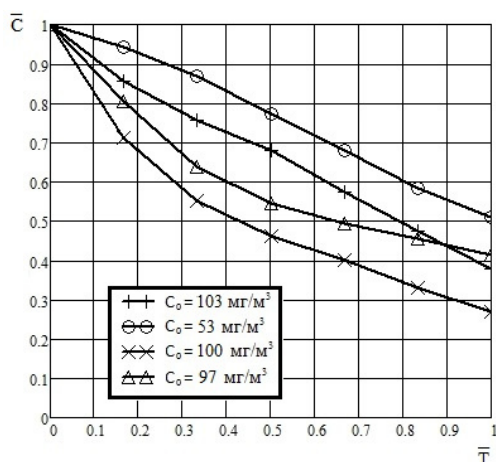


Рис. 3. Данные по окислению сероводорода во влажном воздухе при орошении массообменного аппарата водой

Сравнивая данные рис. 2 и 3, видно, что процесс окисления в газожидкостной системе идет значительно интенсивнее по сравнению с воздухом.

Использование массообменных аппаратов позволяет получать большие площади поверхности контакта фаз путем диспергирования абсорбента. Согласно [17] средний радиус капель, генерируемых в массообменном аппарате, лежит в диапазоне от 0,063 до 1,3 мм. Учитывая максимальное расстояние, на которое может сместиться плоскость мгновенной химической реакции вглубь капли, можно сделать вывод, что процесс абсорбции и окисления сероводорода протекает преимущественно на поверхности контакта фаз.

На рис. 4 показана зависимость доли окисленного сероводорода на поверхности воды от безразмерной концентрации сероводорода,

коррелированной по параметрам процесса одновременной абсорбции водой сероводорода и кислорода из влажного воздуха.

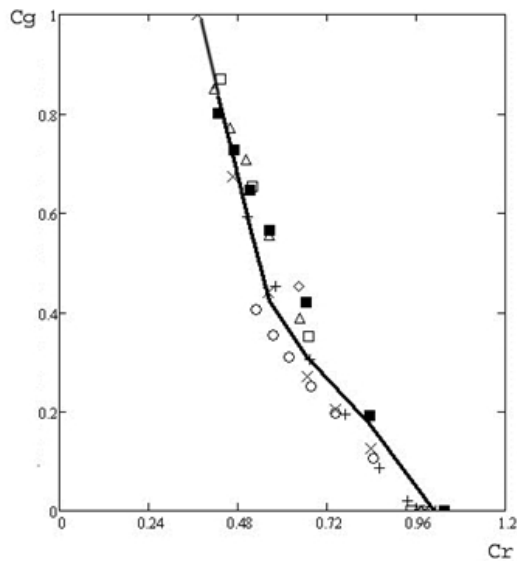


Рис. 4. Окисление абсорбированного сероводорода на поверхности воды

На рис. 4:  $C_g$  – доля сероводорода, абсорбированного водой и окисленного кислородом на поверхности капли воды;  $C_r$  – безразмерная начальная концентрация сероводорода в воздухе в процессе окисления, коррелированная по безразмерной температуре, коэффициентам орошения и относительной влажности воздуха.

Обработка данных, приведенных на рис. 4, с использованием пакета прикладных программ Mathcad позволила получить следующую регрессионную зависимость:

$$f_2(x) = \frac{0,9}{(x^2 + 0,8)} - 0,55x^{1,5}, \quad (5)$$

где  $x = (C_{01}/c_{01}) * G1$ ,  $C_{01}$  – изменение концентрации сероводорода в процессе эксперимента,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ;  $c_{01}$  – начальная концентрация сероводорода в эксперименте,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ;  $G1$  – корреляционный коэффициент по температуре, относительной влажности и коэффициенту орошения.

Сопоставляя составляющие окисления сероводорода во влажном воздухе замкнутого контура экспериментального стенда, видно, что большая часть сероводорода окисляется на поверхности контакта сероводорода с водой. Исходя из этого можно утверждать, что

вода является катализатором окисления сероводорода. Однако в данном случае следует помнить, что в водопроводной воде, которая использовалась в экспериментах, содержится ряд примесей, часть из которых могут выступать в качестве катализаторов окисления сероводорода. Одной из таких примесей является железо, содержание которого в воде зачастую превышает установленные нормы ПДК и составляет  $0,3 \text{ мг}/\text{л}$  [18].

Анализ полученной регрессионной зависимости (5) свидетельствует о том, что эффективность окисления сероводорода на поверхности воды зависит от условий одновременной абсорбции водой сероводорода и кислорода. Так как скорость диффузии сероводорода и кислорода, абсорбируемых водой, мала [10], то данные, приведенные на рис. 4, позволяют сделать следующие выводы, что окисление сероводорода кислородом воздуха: протекает преимущественно на поверхности воды при одновременной абсорбции сероводорода и кислорода из влажного воздуха; существенно зависит от площади поверхности контакта фаз, температуры и относительной влажности воздуха в процессе абсорбции.

## Выводы

В результате обработки данных экспериментальных исследований была получена регрессионная зависимость, позволяющая определять долю сероводорода, окисляемую на поверхности контакта фаз с учетом параметров окружающей среды и коэффициента орошения. На базе теоретических и экспериментальных исследований показано, что процесс совместной абсорбции и окисления сероводорода происходит преимущественно на поверхности контакта фаз.

Также можно предположить, что процессы абсорбции газов на поверхности воды существенно зависят от ее электрического потенциала, что хорошо согласуется с данными работы [2], в которой показана интенсификация процессов очистки воздуха от сероводорода в высоковольтном электрическом поле.

## Литература

1. Лазарев, Н.В. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей. Том III. Неоргани-

- ческие и элементарноорганические соединения / Н.В. Лазарев. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
2. Жеребцов Б.В. Разработка и исследование мокрого электрофильтра для очистки рециркуляционного воздуха животноводческих помещений от сероводорода: дисс... канд. техн. наук: 05.20.02 / Б.В. Жеребцов. – Тюмень: ГАУСЗ, 2014. – 120 с.
  3. Лейбович Л.И. Экспериментальный стенд для абсорбционно-электрохимической очистки воздуха от сероводорода и некоторые результаты исследований / Л.И. Лейбович, П.А. Пацурковский // *Екологічний інтелект – 2014: зб. мат. доповідей IX Міжн. наук.-практ. конф. молодих вчених, 14–15 квітня 2014 р. – Дн-ськ: Дн-ський нац. універ. залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна, 2014. – URL: <http://ndch.diit.edu.ua/ua/conference/detail/442/>.*
  4. Лейбович Л.И. Кінетика окислювання сірководню киснем у повітрі суднових приміщень / Л.И. Лейбович., П.А. Пацурковский // *Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT-2014): зб. мат. VI Міжн. наук.-практ. конф. (27–29 травня 2014 р.). – Херсон: ХДМА, 2014. – С. 327–330.*
  5. Алферова Л.А. Изучение скорости и механизма реакции окисления сероводорода, гидросульфида натрия и сульфидов натрия, железа и меди в водных растворах кислородом воздуха / Л.А. Алферова, Г.А. Титова // *Журнал прикладной химии. – 1969. – № 1. – С. 192–196.*
  6. Millero F.J. The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters / F.J. Millero // *Marine Chemistry. – 1986. – Vol. 18. – P. 121–147.*
  7. Гончаров В.Н. Современная технология сероочистки коксового газа как решение экологических проблем ОАО «Днепродзержинский КХЗ» / В.П. Гончаров, К.А. Бублик, Л.П. Банников // *Углехимический журнал. – 2010. – № 5–6. – С. 26–31.*
  8. Астарита, Д.Ж. Массопередача с химической реакцией / Д.Ж. Астарита; пер. с англ. под ред. Л.А. Серафимова. – Л.: Химия, 1971. – 224 с.
  9. Шервуд Т.К. Массопередача / Т.К. Шервуд, Р.Л. Пигфорд, Ч.Р. Уилки; пер. с англ. Н.Н. Кулова. – М.: Химия, 1982. – 696 с.
  10. Григорьев Л.Н. Основы расчета оборудования для химической очистки и обезвреживания выбросов: учебное пособие / Л.Н. Григорьев, Т.И. Буренина. – С.Пб: ГТУ РП, 2013. – 110 с.
  11. Сиренко В.И. Применение центробежных теплообменников аппаратов для решения экологических задач / В.И. Сиренко, Е.В. Бубликова // *Сотрудничество для решения проблемы отходов: тезисы доклада 1-й Междун. конф. – Харьков, 2004. – С. 169–171.*
  12. Броунштейн Б.И. Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах / Б.И. Броунштейн, Г.А. Фишбейн. – Л.: Химия, 1977. – 280 с.
  13. Ривкинд В.Я. Стационарное движение слабо деформируемой капли в потоке вязкой жидкости / В.Я. Ривкинд // *Записки научных семинаров ЛОМИ. – 1977. – № 69. – С. 157–170.*
  14. Лейбович Л.И. Математическое моделирование процесса обтекания сферической частицы абсорбента потоком газа / Л.И. Лейбович, П.А. Пацурковский // *Сборник научных трудов НУК. – 2014. – № 5. – С. 45–50.*
  15. Лейбович Л.И. Оценка эффективности окисления сероводорода, абсорбируемого водой / Л.И. Лейбович, П.А. Пацурковский // *Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: мат. IX Міжн. наук.-техн. конф. – Миколаїв: НУК, 2014. – С. 64–67.*
  16. Хоблер Т. Массопередача и абсорбция / Т. Хоблер; пер. с польск. под ред. П.Г. Романкова. – Л.: Химия, 1964. – 480 с.
  17. Лейбович Л.И. Математическое моделирование течения жидкости внутри капли, движущейся в газовом потоке / Л.И. Лейбович, П.А. Пацурковский // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2013. – Том 26 (65), № 4. – С. 288–297.*
- Рецензент: Э.Б. Хоботова, профессор, д.х.н., ХНАДУ.
- Статья поступила в редакцию 22 октября 2015 г.