

UOT:544.52, 502.174.1

HAVA VƏ HİDROGEN-SULFİD TƏRKİBLİ KARBOHİDROGEN QAZ QARIŞIĞININ FOTOLİZİ**S.A.Hüseynova, H.M.Mahmudov, İ.İ.Mustafayev***AMEA –nın Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, Azərbaycan, B.Vahabzadə küç.9; hokman@rambler.ru*

Neft-emalı və neft-kimyə müəssisələrinin fakel təsərrüfatından atmosferə buraxılan hidrogen-sulfid və hava tərkibli qaz qarışıqlarının fototolizi tədqiq edilmiş, molekulyar kükürd və kükürd oksidlərinin alınmasının kinetikasi öyrənilmişdir. Normal şəraitdə qaz qarışıqının fotolizi oksigenli və oksigensiz mühitdə müxtəlif temperatur intervalında tədqiq edilmiş, prosesin kvant çıxımı və reaksiya sürətləri hesablanmışdır. Məhsulların yaranmasının əsasən “qızğın” hidrogen atomların reaksiyalarında baş verməsi əsaslandırılmışdır.

Açar sözlər: fotoliz, fotokimyəvi parçalanma, kvant çıxımı, qızğın atomlar, kükürd oksidləri

Təbii qaz, neft emalı, katalitik krekinq, kömür texnologiyası prosesləri və digər istehsalatdan yaranan qaz tullantılarında hidrogen-sulfid qarışıqlarının olması bu məhsullardan sonradan enerji mənbəyi və kimyəvi xammal kimi istifadəsində müəyyən problemlər yaradır. Belə ki, yanacaqların tərkibində kükürd və kükürdlü birləşmələrin olması onların keyfiyyət göstəricilərini aşağı salır, bu isə əsasən yüksək kalorili yanacaqlarda özünü daha çox göstərir. Kükürdün yanma istiliyi 2600 kal/kq-a bərabərdir və bu miqdar istilik yanacağın ümumi istilik törətmə qabiliyyətinin azalmasına səbəb olur [1,2].

Kükürd tərkibli qazlar eyni zamanda yüksək korroziya xüsusiyyətinə malikdir və yanma zamanı ətraf mühitə kükürd oksidi və ya digər kükürdlü birləşmələr şəklində buraxılır ki, bu da arzuolunmaz ekoloji şərait yaradır. Beləliklə, kükürd tərkibli qazların istifadədən öncə təmizlənməsi tələb olunur ki, bu da tam və ya natamam yanma zamanı yarana biləcək qazların tərkibinin öyrənilməsi, onların ətraf mühitə təsirinin qiymətləndirilməsi üçün çox vacibdir. Məlum olduğu kimi yanar qazların tərkibində H_2S -in olması həm yanacağın istilik törətmə qabiliyyətini aşağı salır, həm də yanaraq ətraf mühitə kükürd oksidləri buraxır ki, bu da havada olan su buxarları ilə birləşərək H_2SO_3 və ya H_2SO_4 turşuları əmələ gətirir ki, bu da yağıntılarda

pH-in dəyişməsinə və ya turşu yağışlarına səbəb olur [3].

Eyni zamanda yanma məhsullarının tərkibində kükürd oksidlərinin olması qaz fazanın daha tez kondensləşməsinə səbəb olur ki, bu da texnoloji proseslər üçün yolverilməzdir. Son dövrlərə kimi üzvi yanacağın və onların çevrilmə məhsullarının kükürdlü birləşmələrdən təmizlənməsi kimi bir çox fiziki, kimyəvi və s. metodlar tətbiq edilsə də, bu maddələrdən daha dərin təmizləmə mümkün olmamışdır [1,2].

Ultrabənövşəyi şüaların təsirindən karbohidrogen qazların kükürdlü birləşmələrdən təmizlənməsi və bu prosesə oksigenin təsirinin müəyyən edilməsi bu tədqiqatların əsas məqsədi olmuşdur. UB-şüaların təsirindən molekulların həyəcanlanması, radikalların yaranması, molekul daxili və kinetik enerjinin qarşılıqlı mübadiləsi və digər prosesləri optimal şəkildə idarə etməklə son məhsul çıxımının artırılması və bununla da təmizləmə prosesinin dərinliyinin artırılması bu məqsədə çatmaq üçün əsas yanaşma kimi istifadə olunmuşdur. İstifadə olunan cıvə lampalarının buraxma spektrləri ilə qaz komponentlərinin udma spektrlərinin müqayisəsi bu araşdırmaların məqsədyönlü surətdə inkişaf etdirilməsinə imkan yaratmışdır. Belə ki, hidrogen-sulfid tərkibli qaz qarışıqında cıvə lampası şüalanmasının effektiv udulması

hidrogen sulfidin parçalanmasına və uyğun fotoliz məhsullarının yaranmasına səbəb olur [4÷9].

Bizim apardığımız tədqiqatlarda əsasən

ışığın görünən sahəsinə yaxın intervalda H_2S +karbohidrogen qaz (C_xH_{2x+2}) qarışığı və $P=1$ atm təzyiqdə hava mühitində fotoliz proseslərinə baxılmışdır.

TƏDQIQATLARIN METODİKASI

Tədqiq etdiyimiz obyektlər laboratoriya şəraitində vakuum qurğusunda hazırlanmışdır. İlkin olaraq Kip aparatında dəmir sulfidə (FeS) qatı HCl -lə təsir edərək H_2S alınmışdır. Alınmış qaz qarışığı vakuum qurğusunda maye azot temperaturunda bir neçə dəfə təkrarlanmaqla dondurma, vakuumda qovma metodundan istifadə edərək təmizlənmiş və qurğunun boş həcminə yığılmışdır. Analoji olaraq karbohidrogen və hava qarışığı hazırlanmış, sistemə verilən qazların miqdarı yağ manometri vasitəsi ilə tənzimlənmişdir.

Tədqiqatlarda model sistem olaraq hava, müxtəlif karbohidrogen qazları və H_2S qarışıqları vakuum qurğusunda hazırlanır (cədvəl 1) və fotoliz reaktoruna doldurulur. Hazırlanmış nümunələr $\lambda=250\div365$ nm dalğa uzunluqlu şüa buraxan DRŞ və PRK lampalarında ($P=0.03-0.3$ MPas, Hg-buxarı) $\tau=0\div1$ saat intervalında şüalandırılır.

Tədqiq olunan sistemdə udulan şüaların intensivliyi qaz aktinometriyası metodu ilə təyin edilmişdir: $\dot{I}=1.5*10^{15}$ kvant/san.

Fotoliz nəticəsində alınan hidrogen qazının qatılığı "Qazoxrom-3101" xromatoqrafında analiz edilir. Cihazın hidrogenə görə həssaslığı $K=6.0*10^{13}$ molekul/(sm^3*mm)-dir.

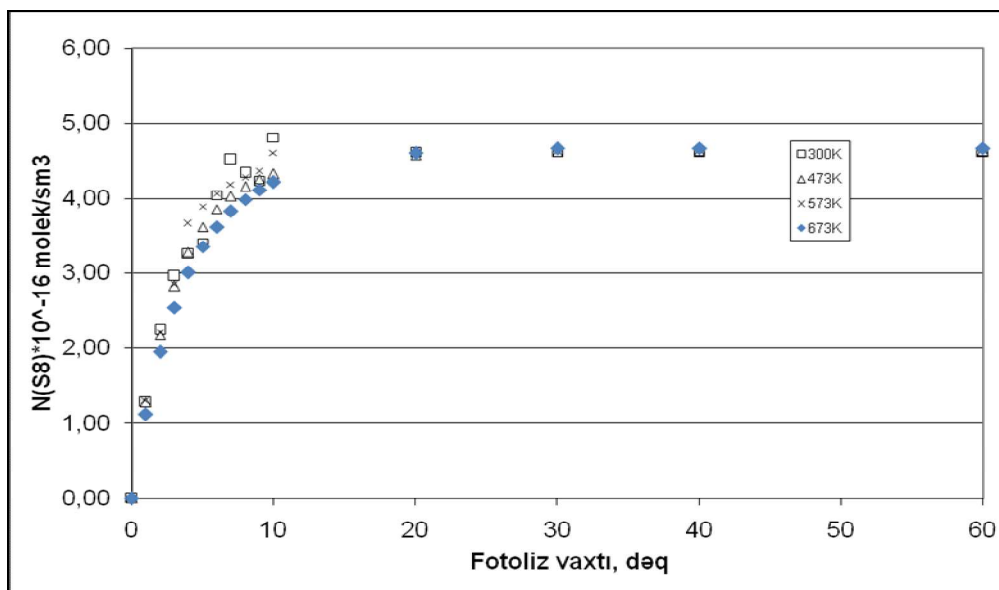
Cədv.1. Müxtəlif karbohidrogen qazların və H_2S model qarışığının ilkin qatılıqları.

No	Komponentlər	Qatılıqlar, molekul/ sm^3
1	H_2S	$7.6*10^{17}$
2	H_2	$126.4*10^{17}$
3	CH_4	$57*10^{17}$
4	C_2H_6	$46.4*10^{17}$
5	C_3H_8	$21.1*10^{17}$
6	C_4H_{10}	$11.3*10^{17}$
7	C_5H_{12}	$1.6*10^{17}$
8	O_2	$0.2*10^{17}$
10	CO	$2.7*10^{16}$
	M (hava)	$2.7*10^{19}$

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də müxtəlif temperaturlarda ($\Delta T=300\div673K$) havasız (oksigeniz) mühitdə hidrogen sulfidin ($P=7.7$ kPas) fotokimyəvi parçalanaraq molekulyar kükürdün yaranmasının kinetikasi verilmişdir. Kinetik əyriyədən görüldüyü kimi 10 dəqiqə müddətində hər bir fotoliz prosesi stasionar vəziyyətə gəlir. Bizim apardığımız tədqiqatların nəticəsində məlum olur ki, kinetik sahə əsasən iki hissəyə bölünür: 0÷5 dəqiqə müddətində sürətlə baş verən proseslərdir ki,

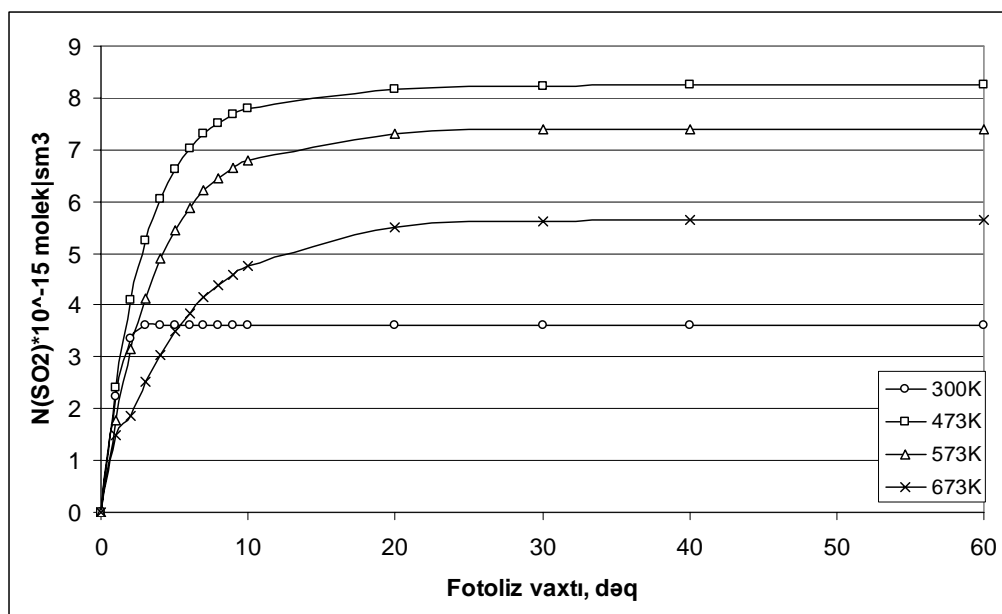
reaksiya sürətləri: $W(S_8)=0.14*10^{15}$ molekul/(cm^3*san), kvant çıxımı $\varphi(H_2)=0.09$ molekul/kv və 5÷10 dəqiqə müddətində nisbətən zəifləmiş proseslərin reaksiya sürətləri: $W(S_8)=0.09*10^{15}$, $\varphi(H_2)=0.06$ bərabər olur. Daha sonradan parçalanma və yaranma prosesləri stasionar hala gəlirlər ki, hər iki halda düzünə və əksinə gedən proseslərin reaksiya sürətləri bərabərləşir.



Şəkil 1. Müxtəlif temperaturalarda hidrogen sulfidın fotokimyəvi təsirlə parçalanaraq molekulyar kükürdün yaranmasının kinetik asılılığı (□-300, Δ-473, x-573, ◊-673K, $\dot{I}=1,5*10^{15}$ kvant/san).

Hidrogen-sulfid ($P_{H_2S}=7.7$ kPas) və $P=101.325$ kPas təzyiqə qədər hava qarışığı ilə doyurulmuş sistem müxtəlif temperaturalarda fotoliz olunmuş, kükürd 2-oksidin yaranmasının kinetik asılılığı alınmışdır (Şəkil 2).

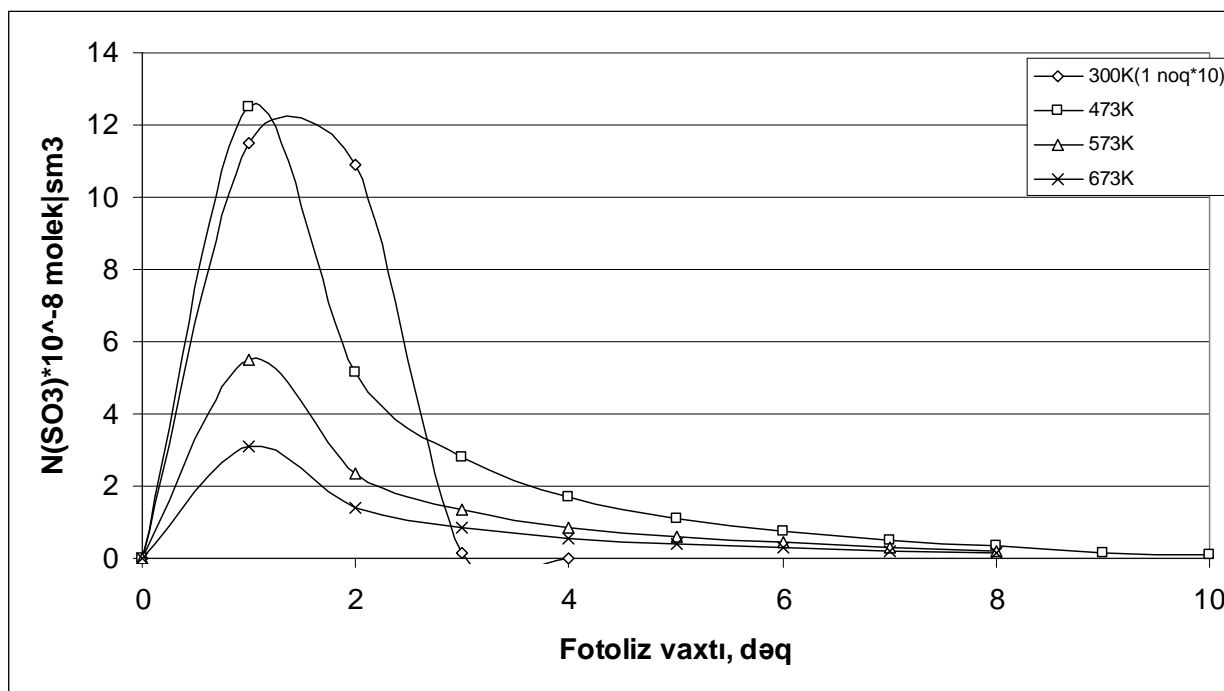
Şəkildən görüldüyü kimi 10 dəqiqə intervalda SO_2 qazının yaranması prosesi intensiv baş verir və sonrakı davamlı fotoliz prosesləri nəticəsindən sistem doymuş hala gəlir.



Şəkil 2. Müxtəlif temperaturalarda fotokimyəvi yolla kükürd 2-oksidin yaranmasının kinetik asılılığı (○-300, □-473, Δ-573, x-673K, $\dot{I}=1,5*10^{15}$ kvant/san).

Fotoliz prosesi nəticəsində yaranmış SO radikallarının müəyyən hissəsi molekulyar oksigen ilə reaksiyaya girərək tam oksidləşirlər ki, nəticədə SO₃ qazı (şəkil 3)

yarandır. Atmosfer hadisələrində bu kimi super oksidlər havada olan doymuş su buxarında həll olaraq zəif turşu yaradır və bu turşu yağışlarının yaranmasına səbəb olur.

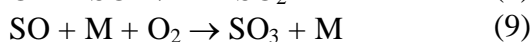
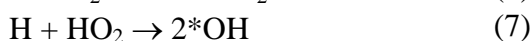
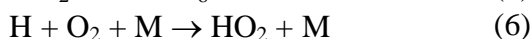


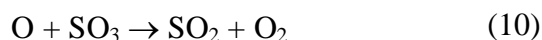
Şəkil 3. Müxtəlif temperaturlarda fotokimyəvi üsulla kükürd 3-oksidin yaranmasının kinetik asılılığı (o-300, □-473, Δ-573, ×-673K, İ=1.5*10¹⁵ kvant/san).

Qrafiklərdən (şəkil 2-3) görüldüyü kimi oksidləşmə prosesləri əsasən aşağı temperaturlarda $T=300\div 400K$ daha böyük çıxımla baş verir, yəni hidrogen sulfidin fotokimyəvi parçalanaraq, kükürd oksidləri və ya təmiz kükürdə çevrilməsi temperatur artdıqca azalır (şəkil 1). Məlum olduğu kimi kükürd 2-oksidi bir çox kimyəvi reaksiyalar vasitəsi ilə yaranır. Bu prosesdə, yəni kükürd iki oksid yaranmasında əsas aktiv rol oynayan SO radikalları ilə O₂ və O₃ məhsullarının müxtəlif temperaturlarda sürət sabitlərinin müxtəlif olması temperatur artdıqca çıxımın azalmasına səbəb ola bilər.

UB şüaların təsiri ilə hidrogen-sulfid və oksigen qarışığının fotolizi ətraflı tədqiq edilərək müəyyən etmişdir ki, hər iki kimyəvi birləşmə kiçik dalğa uzunluqlu şüaları udur. Bizim seçdiyimiz aşağı dalğa uzunluqlu sahədə düşən kvantları əsasən hidrogen-sulfid udur ki, nəticədə fotoliz zamanı əsasən “qızğın” hidrogen (H^{*}) və HS atomları (1 reaksiya) yaranır, bu da sonrakı proseslərin gedişində önəmli rol oynaya bilər.

Bu halda baş verən reaksiyaları qısa olaraq aşağıdakı şəkildə göstərmək olar:





Havasız (oksigeniz) mühitdə yaranmış HS-qrupları H radikalı ilə reaksiyaya girərək (3 reaksiya) parçalanırlar ki, nəticədə sərbəst kükürd yaranır. Sonradan reaktor səthinin iştirakı ilə bu mühitdə üç-molekulyar reaksiya baş verərək son məhsul olan S₈ yaranır. Bunun yaranmasını (4), (5) və (6) reaksiyaları vasitəsi ilə göstərmək olar. Şəkil 1-də müxtəlif temperatur intervallarında hidrogen sulfidin fotokimyəvi təsirlə parçalanaraq molekulyar kükürdün yaranmasının kinetik asılılığı verilmişdir.

Əgər mühitə oksigen molekulu verilsə “qızğın” hidrogen və HS atomları onlarla reaksiyaya girərək aralıq məhsul olaraq SO, OH və HO₂ radikalını yaradır ki, bunlar da son məhsul olaraq SO₂ və SO₃ yaranmasına səbəb olurlar. Bunları (8), (9), (10) və (11) kimyəvi reaksiyalar şəklində göstərmək olar, şəkil 2 və 3-də bu proseslərdən alınan məhsulların kinetik asılılığı verilmişdir. Oksidləşmə reaksiyaları olan (2), (6) və (7)

reaksiyalarının sürət sabitlərinin $k_2=0.36 \cdot 10^{-11}$ sm³/s, $k_6=5.7 \cdot 10^{-32}$ sm⁶/(molek² · s) və $k_7=3.2 \cdot 10^{-11}$ sm³/s müqayisəsi göstərir ki, kükürdün oksidləşmə proseslərində aktiv iştirak edən OH radikalının yaranmasında əsasən (7) reaksiyasının payı daha böyük olur ki, bu da son mərhələdə kükürd iki oksidin çıxımını digər məhsullara nisbətən daha çox olmasını təmin edir.

Şəkil 3-də fotokimyəvi yolla yaranan SO₃ molekulunun qısa müddətli şüalanmadan sonra kəskin azalmasına səbəb prosesdə davamlı şəkildə yaranan O radikalı ilə SO₃ molekulunun kimyəvi reaksiyaya girərək SO₂ məhsulunun yaranmasıdır. Bu kimi proseslərin getməsinə (10) və (11) reaksiyaları vasitəsi ilə göstərmək olar.

Baş verən proseslərin Arrhenius tənliyinə görə hesablanmış orta aktivləşmə enerjisi ədədi qiymətə ($\Delta E = 1.7$ kkal/mol) kiçik olub, prosesin fotokimyəvi təsirdən baş verdiyini təsdiqləyir.

NƏTİCƏ

1. Müxtəlif temperatur intervalında ($\Delta T=300 \div 673$ K) və başlanğıc qatılıq nisbətində olan hidrogen sulfid və hava qarışıqları $\lambda=250 \div 365$ nm dalğa uzunluqlarında fotoliz olunmuş, alınan məhsulların kinetik asılılıqları öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qaz qarışığında əsasən hidrogen-sulfid bu dalğa uzunluqlu şüaları udaraq “qızğın” hidrogen və HS atomlarına parçalanırlar.
2. Oksigeniz mühitdə qaz qarışığında olan hidrogen-sulfid fotokimyəvi yolla

parçalanaraq molekulyar kükürd və onun məhsulu olan S₈ çevrilir ki, kinetik sahədə bu birləşmə üçün kvant çıxımı $\varphi(\text{S}_8)=0.09$ bərabər olur.

3. Qaz qarışığında olan hidrogen-sulfidin fotolizindən yaranan parçalanma məhsulları sistemdə olan oksigen molekulu ilə kimyəvi reaksiyaya girərək kükürd iki və üç oksidlərini əmələ gətirirlər ki, kinetik sahədə bu reaksiyaların sürətləri $W(\text{SO}_2)=(3.6 \div 8.2) \cdot 10^{-16}$ və $W(\text{SO}_3)=(3 \div 110) \cdot 10^{-8}$ molekul/sm³ olur.

ƏDƏBİYYAT

1. [sait: http://www.h2s.su/index.php-p=ochist.htm](http://www.h2s.su/index.php-p=ochist.htm)
2. [sait: http://www.mie.gov.az/cgi-bin/min/main.cgi.s=8;s2=1](http://www.mie.gov.az/cgi-bin/min/main.cgi.s=8;s2=1)

3. Брентшнайдер Б., Курфюрст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений. Технология и контроль. Ленинград: «Химия» 1989. С.69÷95.

4. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. Москва: «Мир» 1981. С. 243-245.
5. А.С. СССР 1632475. 1990. Способ очистки метана от сероводорода. Курбанов М.А., Мамедов Х.Ф., Искендерова З.И., Мустафаев И.И.
6. Мустафаев И.И., Махмудов О.М.. Кинетика образования H_2 при фотолизе газовых продуктов полукоксования каустобиолитов. //Азерб. хим. журнал. 1988. N 1. С. 81-85.
7. Hüseynova S.A., Mahmudov H.M. Hidrogen-sulfidin fotokimyəvi parçalanması. / Respublika konfransı. Radiasiya Problemləri İnstitutu. AMEA-nın müxbir üzvü, əməkdar elm xadimi Adil Qəribovun 60 illik yubileyinə həsr olunmuş. Radiasiya və ətraf mühit. 1-2 iyun. 2010. s.16-17.
8. Курбанов М.А. и др. // Химия высоких энергий. 1986. 20. С 554.
9. Hüseynova S.A., İ.I Mustafayev, Mahmudov H.M. Beynəlxalq konfrans.RPİ-nin 40 illik yubleyinə həsr olunmuş. Nüvə Enerjisinin Dinc Məqsədlərlə İstifadəsi Prespektivləri. 2-4 noyabr. Bakı. Azərbaycan. 2009. S. 32-33.

ФОТОЛИЗ ГАЗОВОЙ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩЕЙ СЕРОВОДОРОД И ВОЗДУХ

С.А.Гусейнова, О.М.Махмудов, И.И.Мустафаев

Исследован фотолиз выбрасываемых в атмосферу в факельном хозяйстве нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств газовой смеси углеводородов, содержащей сероводород и воздух. Изучена кинетика образования молекулярной серы и оксидов серы. Исследован фотолиз смеси газов при нормальных условиях в присутствии и без кислорода в различных температурных интервалах, рассчитан квантовый выход и скорость реакций. На основании полученных данных сделан вывод о том, что при получении молекулярной серы и оксидов серы основную роль играют «горячие» атомы водорода.

Ключевые слова: фотолиз, фотохимическое разложение, квантовый выход, «горячий» атом, оксиды серы.

PHOTOLYSIS OF HYDROCARBON GAS MIXTURE CONTAINING HYDROGEN SULPHIDE AND AIR

S.A.Huseynova, H.M.Mahmudov, I.I.Mustafayev

The article examined the photolysis of hydrogen sulphide and air containing gas mixture released into the atmosphere by the torch industry of oil-refining and petrochemical enterprises. Kinetics of molecular sulphur and sulphur oxides has been studied. Photolysis of gas mixture under normal conditions has been analysed in the presence/absence of oxygen at different temperature intervals; also, quantum yield and reaction rates of the process have been calculated. It inferred that “hot atoms” of hydrogen are instrumental in producing molecular sulphur and sulphur oxides.

Keywords: hydrogen sulphide, gas mixture, UV photolysis, quantum yield, “hot atoms”, molecular sulphur and sulphur oxides.

Redaksiyaya daxil olub 16.12.2012.