

TÜSTÜ QAZLARININ ELEKTROKİMYƏVİ VƏ KİMYƏVİ REAKSİYALARININ KONYUQASIYASI ÜSULU İLƏ ZƏRƏRSİZLƏŞDİRİLMƏSİNDƏ MEMBRANLARIN TƏTBİQİ

E.E.Ramazanova, N.B.Şəfiyeva, A.Q.Rzayeva, O.S.Axmerov

“Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETİ

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası

Tüstü qazlarının zərərli komponentlərlə birlikdə atmosferə atılması müasir dövrdə ekoloji problem yaradan əsas səbəblərdən biridir. Bu məqsədlə neft emal zavodlarında mövcud olan qurğulardan atılan tüstü qazlarının zərərli komponentlərdən elektrokimyəvi və kimyəvi reaksiyaların konyuqasiya üsuluna əsaslanaraq təmizlənməsi üçün hazırlanmış elektrolizdə təcrübələr aparılmış və nəticədə zərərli komponentlər məqsədli məhsullara – HNO_3 , H_2SO_4 və kükürdə çevrilərək zərərsizləşdirilmişdir.

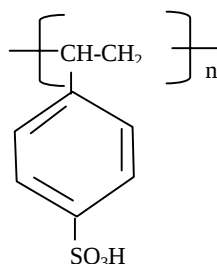
Son illərdə müxtəlif sənaye sahələrinin çox sürətli inkişafı ilə əlaqədar olaraq müxtəlif növ enerji mənbələrinə tələbat artır. Çox böyük miqdarda mazut və digər növ yanacağın yandırılması lazım gəlir və nəticədə tərkibində zərərli NO_x , SO_2 , H_2S kimi komponentlər olan küllü miqdarda tüstü qazları yaranır. Məlumdur ki, tərkibində zərərli komponentlər olan tüstü qazlarının atmosferə atılması ekoloji durumun daha da gərginləşməsinə gətirib çıxarır. Atılan qazların tərkibindəki komponentlərin zərərsizləşdirilməsi ilə məqsədli məhsulların alınması həm ətraf mühitin mühafizəsi, həm də iqtisadi cəhətdən günün aktual məsələsi olaraq qalmaqdadır.

Məlumdur ki, atılan qazların təmizlənməsi sahəsində çox müxtəlif üsullar işlənib hazırlanmışdır. Lakin bu sahədə işlənib hazırlanmış texnologiyaların getdikcə təkmilləşməsinə və yeni texnologiyaların yaradılmasına baxmayaraq, hələ də tüstü qazlarının tərkibində olan zərərli qeyri-üzvi komponentlərin tam təmizlənməsini əldə etmək mümkün olmuşdur [1,2].

Qeyd edilən məsələnin həllini yaxınlaşdırmaq məqsədi ilə bizim tərəfimizdən ionit membranının tətbiqi ilə Ə.L.Şabanov *вя онун ямякдашлары трыяфиндян ишляниб щазырланмыш электрокимыэви вэ кимыэви реаксийаларын коньукасиа үсүлү* ilə tullantı qazlarının zərərli komponentlərdən təmizlənməsi prosesi işlənmişdir. Hazırkı məqalə qeyd edilən problemin həllinin perspektiv yollarından biri olan tüstü qazlarının NO_x , SO_2 , H_2S kimi zərərli komponentlərdən təmizlənməsi üçün ionit membranlarının tətbiq edilməsi məsələsinə həsr olunmuşdur.

Məlumdur ki, ionit membranları kationların (kation mübadiləsi membranları) və ya anionların (anion mübadiləsi membranları) ötürülməsinin üstünlüyünü təmin edən 0.17 – 0.65 mm

qalınlığında nazik vərəq şəklindədir. İonit membranları homogen və heterogen ion mübadilə membranları olmaqla fərqlənilir. Apardığımız təcrübələrdə əsası sulfolaşmış üç ölçülü polistirol olan KY-2 kation mübadilə qətranından hazırlanmış MK-40 heterogen kation mübadilə membranından istifadə olunmuşdur. MK-40 kation mübadilə membranının elementar zənciri aşağıdakı kimidir [3].



Göründüyü kimi polimer matritsada atomlar kovalent rabitə ilə birləşmiş, lakin ionogen qruplarda ion rabitəsi mövcuddur. İon mübadiləsi membranlarının şişməsi zamanı su molekulları matritsadakı ionlarla əks ionların arasına nüfuz edir və bu da ionların qarşılıqlı elektrostatik təsirlərinin zəifləməsinə gətirib çıxarır. Beləliklə, onlardan (ionların) sabit elektrik cərəyanı buraxdıqda elektrik daşması imkanları yaranır. Nəticədə ion mübadilə membranları ikinci dərəcəli unipolyar elektrik keçiriciləri olurlar, çünki kation mübadiləsi membranları kationları, anion mübadiləsi membranları isə anionları seçərək buraxırlar. İon mübadiləsi membranları onların vahid səthindən vahid zamanda keçən əks ionlar axınının mollar sayı ilə xarakterizə olunurlar və aşağıdakı tənliklə ifadə olunur [3]:

$$\bar{J}_i = \frac{\bar{i}t_i}{Z_i F} \quad (1)$$

Burada $\bar{J}_i$ – membrandan keçən əks ionların axını; i – cərəyan sıxlığı; t_i – membranda əks ionların

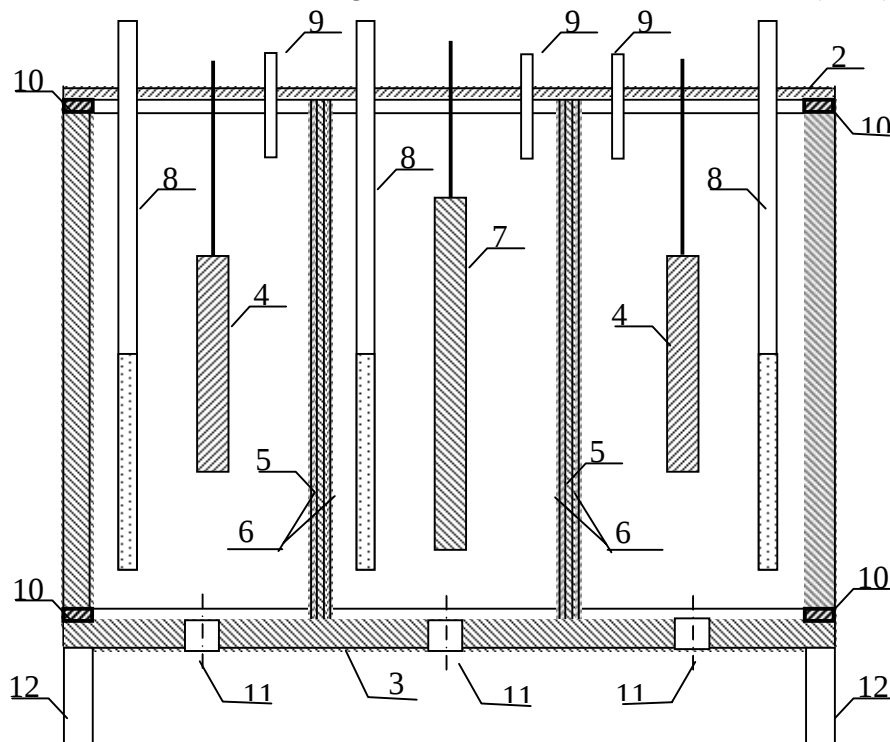
ötürülmə sayı; Z_i – ionun yükünün sayı; F – Faraday ədədidir.

Ötürülmə sayı verilən növ ionlarla ötürülən cərəyanın payıdır.

Təcrübü yolla aşkar edilmişdir ki, MK – 40 heterogen kation mübadilə membranda 0.1 mol/l qatılıqlı NaCl məhlulu mühitində natrium ionunun ötürülmə sayının qiyməti 0.99-a çatır. Bu onu göstərir ki, MK – 40 heterogen kation

mübadilə membranının ideal unipolyar keçiriciliyə yaxınlaşma dərəcəsini göstərir.

Tüstü qazlarının zərərli maddələrdən təmizlənməsi üçün bizim tərəfimizdən yeni konstruksiyalı membranlı elektrolizer işlənilib hazırlanmışdır. Elektrolizer üç kameradan ibarətdir: bir – birindən H^+ formaya keçirilmiş MK – 40 heterogen membranı ilə ayrılan iki anod və bir katod kamerasından ibarətdir (şəkil).



Şəkil. Membranlı elektrolizerin sxemi:

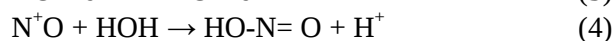
- 1 - gövdə; 2 – qapaq; 3 – elektrolizerin dibi; 4 – qrafit anodlar; 5 – ionit membranları; 6 – perforasiya olunmuş çərçivə; 7 – nikel katod; 8 – qazpaylayıcı borular; 9 – çıxış boruları; 10 – ara qatı; 11 – boşaldıcı ştutser; 12 – dayaqqlar.

Tüstü qazlarının zərərli komponentlərdən təmizlənməsi üzrə elektrokimyəvi və kimyəvi reaksiyaların konyuqə üsulu ilə verilən konstruksiyalı elektrolizerdə təcrübələr aparılmış və zərərli komponentlər yararlı məhsullara – HNO_3 , H_2SO_4 və C^0 çevrilərək zərərsizləşdirilmişdir.

Təcrübələrdə anod kameraları 0.025 – 0.05 % kalium yodid məhlulu, katod kamerası isə 0.002 % NaOH məhlulu ilə doldurulmuşdur. 20 – 40 °C – də aparılan təcrübələrdə gərginlik 8 – 10 V, elektrodlarda cərəyan sıxlığı 0.2 – 37 mA/sm² hədlərində saxlanmışdır.

Bizim tərəfimizdən aşkar edilmişdir ki, KJ məhlulu olan anod kamerasından buraxılan NO_x - in nitrat turşusuna qədər oksidləşməsinin mahiyyəti ondadır ki, anoda J^- ionunun elektrokimyəvi

çevrilməsi kimyəvi reaksiya ilə konyuqə olunur [4]:



Nəticədə aralıq atomar $J^\bullet$ yenidən yodid ionuna (J^-) çevrilir.

Təcrübələr tərkibi 441 mq/m³ NO_x , 250 mq/m³ SO_2 –dən ibarət H.Əliyev adına Neft Emalı Zavodunun tullantı qazı ilə həyata keçirilmişdir. Qazın zərərli komponentlərindən təmizlənməsi zamanı anod kameralarında HNO_3 və H_2SO_4 turşularının qarışığı alınmış və təmizlənmə dərəcəsini artırmaq mümkün olmuşdur.

Təcrübələr zamanı atqı qazının sabit sərfi şəraitində qurğuya verilən gərginlik də sabit

saxlanılmışdır. Bu zaman anolit məhlulunda pH göstəricisinin aşağı düşməsi və cərəyan şiddəti tədricən yüksəlib 3A-ə çatması müşahidə olunmuşdur. Katolit məhlulunda isə pH göstəricisi 8,5-dən başlayaraq 12,5-ə qədər yüksəlmişdir. Buradan aydın olur ki, anolit məhlulunda turşular

əmələ gəldikcə, qeyd edilən hadisələr müşahidə olunur. Təcrübələrin gedişində anolit və katolit məhlullarında pH göstəricisinin və cərəyan şiddətinin təmizlənən qazın həcmindən asılı olaraq dəyişməsi cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl. Prosesin göstəricilərinin təmizlənən qazın həcmindən asılılığı

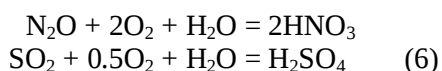
S.s	Qazın həcmi, l	Anolit məhlulunun pH göstəricisi	Katolit məhlulunun pH göstəricisi	Cərəyan şiddəti, A	Cərəyan sıxlığı, mA/sm ²
1	0.0	7.0	8.5	0.0	0.0
2	50	5.0	9.5	1.0	9.25
3	100	4.5	10.0	1.8	16.7
4	150	3.0	10.5	2.6	24.0
5	200	2.6	11.0	3.0	28.0
6	250	2.0	12.0	3.0	28.0
7	300	1.5	12.5	3.0	28.0

Cədvəldən göründüyü kimi, proses zamanı anolit məhlulunda yaranan turşu qarışığının ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) qatılığı artdıqca pH göstəricisi azalır, sistemin keçiriciliyi artır və bununla da eyni gərginlik səviyyəsində cərəyan şiddəti, başqa sözlə, elektrodalarda cərəyan sıxlığı artmağa başlayır. Qatılıq müəyyən həddə çatdıqda prosesin göstəriciləri sabitləşməyə başlayır və texnoloji rejim qərarlaşmış hal alır.

Təcrübənin sonunda anolit məhlulu analiz edilmişdir. Aparılan keyfiyyət analizi məhlulda eyni zamanda HNO_3 və H_2SO_4 olduğunu göstərmişdir. 0.05 N natrium qələvisi məhlulu ilə 50 ml anolit qeyd edilən qayda üzrə titrlənmiş və titrlənməyə 10,5 ml NaOH məhlulu sərf olunduğu müəyyən edilmişdir. Onda anolit məhlulunda turşu qarışığı məhlulunun qatılığı belə olacaqdır:

$$N_t = \frac{V_{\Theta} \cdot N_{\Theta}}{V_t} = \frac{10.5 \cdot 0.05}{50} \quad (5)$$

Stexiometrik hesablamaları aparmaq üçün şərti olaraq aşağıdakı reaksiya tənliklərindən istifadə edək:



Atqı qazının tərkibinə görə qurğuya verilən NOx-in miqdarı:

$$0.3 \cdot 0.441 = 0.1323\text{q;}$$

SO₂-nin miqdarı isə

$$0.3 \cdot 0.25 = 0.075\text{q} \quad \text{olacaqdır.}$$

Əgər NOx və SO₂ komponentləri tamamilə HNO_3 və H_2SO_4 -ə çevrilsəydi, onda (6) və (7) tənliklərinə əsasən əmələ gələn HNO_3 -ün miqdarı

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{0.1323 \cdot 2 \cdot 63}{44} = 0.379 \text{ q}$$

H_2SO_4 -ün miqdarı isə

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0.075 \cdot 98}{64} = 0.115 \text{ q}$$

olmalı idi.

Anolit məhlulunda əmələ gələn turşu qarışığının qatılığı (məhlulun normal qatılığı üzrə)

$$C_{(\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0.379}{63 \cdot 0.56} + \frac{0.115}{49 \cdot 0.56} = 0.0111\text{N}$$

olmalı idi. Lakin analizin nəticəsi onun 0.0095N olduğunu göstərdi.

Bundan başqa qeyd etmək lazımdır ki, çox az miqdarda koksla qarışıq sərbəst kükürd katolit məhlulunun səthinə toplanmışdır. Göründüyü kimi əvvəldə qeyd edilən mexanizm üzrə gedən proses zamanı sərbəst kükürd də əmələ gəlir.

Təcrübədən alınan dəlillərdə hesabi nəticələri müqayisə etməklə qazın membranlı elektrolizdə zərərli komponentlərdən yararlı məhsullar alınması ilə təmizlənmə dərəcəsi müəyyən edə bilərik:

$$\beta = \frac{0.0105}{0.011} \cdot 100\% \quad (7)$$

Nəzərə alsaq ki, alınan sərbəst kükürdün olması qazın təmizlənmə dərəcəsinin 98 %-ə çatmasına dəlalət edir.

Membranın tətbiq edilməsi ilə proses əlavə hərəkətverici qüvvə almış və daha qənaətlili olmaqla keyfiyyətli məqsədli məhsulun alınmasına gətirib çıxarmışdır. Alınan nəticələr göstərir ki,

yeni işlənilib hazırlanan texnoloji üsulun tullantısız texnologiyaların yaradılması üçün böyük perspektiv vardır.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Рзаева А.К., Шабанов А.Л., Асадов М.М. Новые химико-технологические процессы на основе сопряжения электрохимических и химических реакций. Баку. 2003. 132 с.
2. Ходаков Ю.С. Новые и усовершенствованные технологии очистки дымовых газов ТЭЦ. // Экология и промышленность России. Март. 2005. С.20.
3. Ласкочин Б.Н., Смирнова Н.М., Гантман М.Н. Ионнообменные мембраны и их применение. Москва. 1961. 163 с.
4. Рзаева А.К., Шафиева Н.Б., Атаев М.Ш. // Азерб. хим. журнал. 2006. С.110.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН ПРИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ МЕТОДОМ СОПРЯЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Е.Е.Рамазанова, Н.Б.Шафиева, А.К.Рзаева, О.С.Ахмеров

В настоящее время выбросы в атмосферу дымовых газов, содержащих вредные компоненты, создают реальную угрозу для окружающей среды и являются одной из причин, приводящих к экологическим проблемам. Очистка дымовых газов нефтеперерабатывающего завода от вредных компонентов осуществлялась на специально сконструированном электролизере на основе сопряжения электрохимических и химических реакций. Вредные компоненты обезвреживались превращением их в продукты дальнейшего применения - HNO_3 , H_2SO_4 и элементарную серу.

APPLICATION OF MEMBRANES IN CLEARING WASTE GASES BASED ON CONJUGATIVE METHOD OF ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL REACTIONS

E.E.Ramazanova, N.B.Shafiyeva, A.K.Rzayeva, O.S.Axmerov

At present, discharges of smoke gases containing harmful components pose real threat to environment and thus have to be settled. Cleaning of gases from oil refinery with harmful components was carried out on specially designed electrolyzer on the basis of interface of electrochemical and chemical reactions. Due to the experiment harmful components are neutralized by their transformation into products of the further application as HNO_3 , H_2SO_4 and elementary sulfur.