

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
RADIASIYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

SƏİDƏ ARİF QIZI HÜSEYNOVA

**KARBOHİDROGEN ƏSASLI QAZ QARIŞIQLARINDA
HİDROGEN-SULFİDİN FOTOKİMYƏVİ ÇEVRİLMƏLƏRİNİN
KİNETİKA VƏ MEXANİZMİ**

2305.01 – Nüvə kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2013

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Radiasiya Problemləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

Kimya elmləri doktoru, prof.
İ.İ. Mustafayev
 Kimya elmləri namizədi, a.e.i.

Rəsmi opponentlər:

H.M. Mahmudov
 Kimya elmləri doktoru, prof.
M.Ə. Qurbanov
 Kimya elmləri doktoru, prof.
Ə.S. Süleymanov

Aparıcı təşkilat:

Neftin, Qazın Geotexnoloji
 Problemləri və Kimya Elmi-
 Tədqiqat İnstitutu
 (Kimyəvi reagentlər və sensorlar
 laboratoriyası)

Müdafiə “ 29 ” 11 2013-cü il saat 15⁰⁰-da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdindəki D01.221 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1143, Bakı ş., B. Vahabzadə 9.

Dissertasiya ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Radiasiya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “ ____ ” _____ 2013-cü ildə göndərilmişdir.

**Dissertasiya Şurasının elmi katibi,
 fizika-riyaziyyat elmləri doktoru:**

O.Ə. Səmədov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə baş verən kimyəvi reaksiyaların tədqiqi onların kinetik xüsusiyyətləri, o cümlədən qeyri-tarazlı reaksiyaların sürət parametrləri haqqında məlumat almağa imkan verir. Bu məlumatlar texnoloji proseslərin elmi əsaslarının yaradılması üçün vacibdir. Fotokimyəvi proseslərin selektiv və yüksək sürətlə, həm də daha “yumşaq” şəraitdə baş verməsi bir çox enerjitutumlu, çoxmərhələli proseslərin həyata keçirilməsinə və fotokimyəvi texnologiyaların tətbiqi üçün yeni imkanlar yaradır. Bu baxımdan karbohidrogen qaz qarışığının fotokimyəvi üsulla hidrogen-sulfiddən təmizlənmə proseslərinin tədqiqi həm fundamental, həm də praktik cəhətdən böyük əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, ənənəvi enerji mənbəyi kimi istifadə olunan karbohidrogen ehtiyatlarının getdikcə azalması onlardan qənaətlə istifadə edilməsi məsələsini qarşıya qoyur. Digər tərəfdən, ətraf mühitin çirklənməsinin qarşısının alınması probleminin həlli karbohidrogenlərin yanması nəticəsində atmosfərə atılan zərərli maddələrin azaldılmasını tələb edir. Neft-qaz sənayesinin müxtəlif mərhələlərində səmt qazları, yan məhsul kimi yaranan və bir çox hallarda məşəllərdə yandırılan qazların həm enerji, həm də kimyəvi xammal kimi istifadə olunması, onların ilkin olaraq hidrogen-sulfiddən təmizlənməsini tələb edir. Azərbaycan neft sənayesində bu qazların həcmi 200÷500 milyon kub metrərlə ölçülür. Ona görə də, karbohidrogen əsaslı qaz qarışıqlarının hidrogen-sulfiddən təmizlənməsi yanacaq-enerji ehtiyatlarına qənaət edilməsi və ətraf mühitin qorunması problemlərinin həlli üçün vacibdir.

Hidrogen-sulfid qazı ultrabənövşəyi şüaları effektiv udduğu halda ($\lambda=253$ nm), digər karbohidrogen qazlar (C_xH_y) bu oblast üçün şəffafdır. Sistemin bir komponent tərəfindən UB-şüaların udulması, molekulyar qarşılıqlı təsir nəticəsində enerjinin sistemdə dissipasiyası qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi nüvə kimyasının fundamental məsələləri sırasına daxildir və nisbətən az öyrənilmiş sahədir.

Aparılmış tədqiqatlarda əsasən UB-şüalanmanın görünən oblasta yaxın intervalında ($\lambda=253\div365$ nm) H_2S -karbohidrogen qazlarının fotolizinə baxılmışdır.

Dissertasiya işinin məqsədi: Tərkibində hidrogen sulfid olan mürəkkəb karbohidrogen qaz qarışıqlarında ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə baş verən fiziki-kimyəvi proseslərin kinetikasının tədqiqi və qaz qarışığının hidrogen sulfiddən təmizlənməsinin optimal şəraitinin müəyyənəşdirilməsindən ibarətdir.

Qarşıya qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- Hidrogen-sulfidin fotokimyəvi parçalanma kinetikasına qazın tərkibinin, temperaturun, H_2S -in parsial təzyiqinin və şüalanma intensivliyinin təsirinin tədqiqi
- Fotokimyəvi proseslərin sürətinə oksigenin təsirinin tədqiqi
- Fiziki-kimyəvi parametrlərin geniş dəyişmə intervalında hidrogen sulfidin parçalanmasının kvant çıxımının təyin edilməsi və parçalanma prosesinin optimal şəraitin müəyyənəşdirilməsi
- Baş verən proseslərin formal-kinetik sxeminin hazırlanması və bu modelə görə hesablamaların aparılması, nəticələrin eksperimental nəticələrlə müqayisə edilməsi
- Optimal şəraitdə aparılan proseslərin ekoloji və texniki-iqtisadi göstəricilərin müqayisəli təhlili

Dissertasiya işinin elmi yeniliyi: İlk dəfə olaraq karbohidrogen əsaslı mürəkkəb qaz qarışıqlarında hidrogen-sulfidin parçalanmasının kinetik xüsusiyyətləri tədqiq olunmuş, ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında hidrogen-sulfiddən ayrılan “qızğın” hidrogen atomunun mühitin molekulları ilə qarşılıqlı təsiri-termolizasiya və kimyəvi reaksiyaların mexanizmi tədqiq edilmişdir. 91 reaksiyadan ibarət kinetik model təklif edilmiş və model əsasında hesablanmış parametrlərlə təcrübi nəticələrin uyğunluğu aşkar edilmişdir ki, bu da fotokimyəvi üsulla qaz qarışığının hidrogen-sulfiddən təmizlənməsi prosesinin elmi əsaslarını təşkil edir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- Mürəkkəb tərkibli karbohidrogen qaz qarışığının tərkibindən, temperaturdan və hidrogen-sulfidin parsial təzyiqindən asılı olaraq onun fotokimyəvi üsulla parçalanmasının kinetik qanunauyğunluqları;
- Oksigenin hidrogen-sulfid tərkibli mürəkkəb qaz qarışığına daxil olması nəticəsində SO_2 və SO_3 birləşmələrinin yaranması ilə baş verən fotokimyəvi proseslərin özəlliklərinin müəyyənləşdirilməsi;
- Hidrogen-sulfid tərkibli mürəkkəb qaz qarışığında baş verən fotokimyəvi proseslərin kinetik modeli və modelə görə hesablanmış nəticələrin təcrübi qiymətlərlə uyğunluğunun müşahidə olunması;
- Mürəkkəb tərkibli qaz qarışığının hidrogen-sulfiddən təmizlənməsi prosesinin bəzi ekoloji və texniki-iqtisadi göstəricilərinin qiymətləndirilməsi;
- Neft-qaz sənayesində yaranan mürəkkəb qaz qarışığının enerji mənbəyi və kimyəvi xammal kimi istifadə olunmasında hidrogen-sulfidin yaratdığı ekoloji problemin həllinin elmi əsaslarının yaradılması.

İşin praktiki əhəmiyyəti: Dissertasiyada alınan elmi nəticələr və praktik tövsiyələr həm nüvə kimyasının fundamental aspektlərinin inkişafında, həm də neft-qaz sənayesinin yan məhsullarının dəyərləndirilməsində böyük praktik əhəmiyyətə malikdir. Mürəkkəb sistemlərdə hidrogen-sulfid molekullarının ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında həyəcanlanması, “qızgın” atomların yaranması, molekullarası enerji mübadiləsi, hidrogen atomunun termallaşma mexanizmi və s. kimi proseslərin kinetikasının öyrənilməsindən alınan nəticələr və təklif olunan kinetik model yüksək enerjilər kimyasının inkişafı üçün əhəmiyyət daşıyır. Qazların fotokimyəvi üsulla hidrogen-sulfiddən təmizlənməsinin optimal şəraitinin tapılması, habelə bu prosesin ekoloji və texniki-iqtisadi göstəricilərinin qiymətləndirilməsi nüvə kimyası texnologiyalarının elmi əsaslarının yaradılmasında mühüm bir mərhələdir.

Nəticələrin etibarlılığı baş verən proseslərin sürətinin və məhsulların kvant çıxımının təyin edilməsi, kinetik qanunauyğunluqların təcrübi üsullarla öyrənilməsi, baş verən reaksiyaların kinetik modelinin qurulması, model əsasında hesablamaların aparılması və nəticələrin müqayisəsi yolu ilə təmin edilmişdir. Alınan nəticələrin, irəli sürülən müddəaların və tövsiyələrin nüvə kimyasının fundamental prinsipləri əsasında izah oluna bilməsi onların etibarlılığını artırır.

Dissertasiya işinin aprobasiyası. Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı elmi tədbirlərdə müzakirə olunmuşdur:

- Актуальные проблемы химии высоких энергий. Beynəlxalq konfrans. Москва-2009
- Radiasiya Problemləri İnstitutunun 40 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nüvə Enerjisinin Dinc Məqsədlərlə İstifadəsi Perspektivləri” Beynəlxalq Konfrans. Bakı- 2009
- AMEA-nın müxbir üzvü, Ə.e.x., prof. A.A. Qəribovun anadan olmasının 60 illiyinə həsr olunmuş “Radiasiya və ətraf mühit” Respublika elmi konfransı (1-2 İyun 2010, Bakı, Azərbaycan)
- Alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadənin perspektivləri. Bakı -2011
- The V International Conference “Perspectives of peaceful use of Nuclear Energy” (November 21-23, Baku 2012, Azerbaijan)
- NATO Advanced Research Workshop Black Sea: Strategy for Addressing its Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems. Batumi-2012, Georgia.

Nəşr olunmuş işlər. Dissertasiya işinin nəticələrinə görə 11 elmi əsər, o cümlədən 6 məqalə və 5 məruzə tezisləri dərc olunmuşdur.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, nəticə və ədəbiyyat siyahısından 150 səhifədə, o cümlədən 33 şəkil və 16 cədvəldə şərh olunmuşdur.

İŞİN MƏZMUNU

Birinci fəsil ədəbiyyat icmalına həsr olunmuşdur. Təbii qazın və istehsal proseslərində yaranan qazların tərkibində olan hidrogen-sulfidin parçalanması və ya ayrılmasına həsr olunmuş çoxlu sayda tədqiqatlar təhlil edilmişdir. Bu tədqiqatlar arasında fotokimyəvi üsul öz selektivliyi və orijinallığı ilə fərqlənir. Hidrogen-sulfid qazı görünən oblasta yaxın dalğa uzunluğunda ultrabənövşəyi şüaları effektiv udur və nəticədə onun parçalanması baş verir ki, bu da əsasən hidrogen qazının və kükürd elementinin yaranmasına səbəb olur. Eyni zamanda karbohidrogen qazlar bu oblastda şüaları udmadığı üçün parçalanmırlar.

Ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə hidrogen-sulfidin müxtəlif mühitlərdə parçalanmasının kinetika və mexanizmi müqayisəli təhlil olunmuş və göstərilmişdir ki, mürəkkəb karbohidrogen qazlarının tərkibində olan H_2S -in parçalanması sistemli və ardıcıl şəkildə tədqiq olunmamışdır. Bu fəslin sonunda dissertasiya işinin qoyuluşu əsaslandırılmış və tədqiq olunan obyektlər haqqında məlumatlar verilmişdir.

İkinci fəsildə tədqiqat işində istifadə olunan metodika, cihaz və avadanlıqlar haqqında məlumat verilmişdir. Cihazların işləmə prinsipi, dərəcələnməsi, ölçmə zamanı yol verilə bilən xətlər göstərilmiş, tədqiqat işinin yerinə yetirilməsində qaz nümunələrinin hazırlanma və analizi üsulları ətraflı şəhr olunmuşdur. İlkin qaz və onların çevrilmə məhsullarının çıxımı müxtəlif cihazlarla “Qazoxrom 3101”, JIXM-8MД və “Svet-102” ilə analiz olunmuş, şüa mənbəyi kimi $\lambda=250\div365$ nm dalğa uzunluqlu şüa buraxan DRŞ, BUV və PRK lampalarından istifadə edilmişdir.

Kinetik modelin qurulması, hesablama üçün riyazi proqramın seçilməsi əsaslandırılmışdır.

Üçüncü fəsildə tərkibində hidrogen-sulfid olan müxtəlif tərkibli qaz qarışıqlarının fotokimyəvi çevrilmələri və oksigenin bu çevrilmələrə təsiri tədqiq olunmuşdur. Bu fəsildə hidrogen-sulfidin parçalanması, kükürdün və hidrogenin yaranmasının kinetik qanunauyğunluqları, habelə oksigenin əlavə edilməsi ilə kükürd oksidlərinin yaranma kinetikasi

öyrənilmişdir.

Dördüncü fəsildə hidrogen-sulfid tərkibli qaz qarışıqlarının fotolizi proseslərinin riyazi modelləşdirilməsi və alınan nəticələrin eksperimental nəticələrlə müqayisəsi verilmişdir.

Fotokimyəvi proseslərdə karbohidrogen əsaslı qazların hidrogen-sulfiddən təmizlənməsinin ekoloji və texniki-iqtisadi qiymətləndirmələri aparılmışdır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işinin məntiqi ardıcılığını təmin etmək və etibarlı nəticələr əldə etmək üçün 4 qrupa ayrılan aşağıdakı tədqiqatlar aparılmışdır:

1. Hidrogen-sulfidin və tərkibində hidrogen-sulfid olmayan model qaz qarışığının (karbohidrogenlər - CO_2 , CO , hava) ayrı-ayrılıqda fotolizinin öyrənilməsi: başlanğıc maddələrin sərfəllənə, habelə əmələ gələn yeni məhsulların yaranma kinetikasının tədqiqi.
2. Hidrogen-sulfid tərkibli mürəkkəb qaz qarışığının fotolizinin tədqiqi. Bu tədqiqatlarda hidrogen-sulfidin qarışıqda parsial təzyiqinin, şüalanma müddətinin, temperaturun, oksigen əlavəsinin və digər parametrlərin hidrogen-sulfidin parçalanma, habelə hidrogenin və kükürdün yaranma kinetikasına təsirinin öyrənilməsi.
3. Eksperimental tədqiqatlardan alınmış nəticələrin və ədəbiyyat materiallarının müqayisəli təhlili nəticəsində hidrogen-sulfid tərkibli qaz qarışıqlarının fotolizinin 91 reaksiyadan ibarət kinetik modeli təklif olunmuş və bu model əsasında riyazi-kinetik modelləşdirmənin aparılması.
4. Azərbaycanın neft-qaz sənayesində tədqiq olunan qaz qarışığının potensialının və onların ətraf mühitə təsirinin qiymətləndirilməsi, qaz qarışığının hidrogen-sulfiddən fotolitik təmizlənməsindən sonra ekoloji riskin azalması və prosesin bəzi texniki-iqtisadi və ekoloji göstəricilərinin hesablanması.

Neft-qaz sənayesində yan məhsul kimi yaranan qaz potensialının və tərkibinin qiymətləndirilməsi. Azərbaycan Dövlət Neft Şirkətinin

ayrı-ayrı istehsalat sahələrində məşəl təsərrüfatında yandırılan və ya, bu və ya digər şəkildə atmosfərə atılan qazların illik miqdarı və tərkibi dəqiqləşdirilmişdir. Göstərilmişdir ki, 2009-2011-ci illərdə NQÇİ-lərdə ildə 100-400 mln m^3 səmt qazları və neft emalı müəssisələrində 15-20 mln m^3 karbohidrogen qaz qarışığı yan məhsul kimi yaranır. Transmilli Neft Şirkətlərinin də ətraf mühitə atdığı qazları nəzərə alsaq, bu miqdar əhəmiyyətli dərəcədə artacaqdır. Bu qazların tərkibində H_2S -in qatılığı 1.0-1.5 %-ə çatır. Qalan hissə əsasən hidrogen və metandan, 25-30%-ə yaxın isə C_2-C_5 karbohidrogenlərdən ibarətdir. Oksigensiz və oksigen tərkibli qazlarda su buxarının qatılığı 0.6%-dən çox deyildir.

Məşəl təsərrüfatından atmosfərə atılan qaz qarışığının ətraf mühitə təsirinin qiymətləndirilməsi. Atmosfer havasında hidrogen-sulfidin yol verilən qatılıq həddi $H_2S_{max} = 0.01 \text{ mq/m}^3$ -a bərabərdir. Avropa Direktivlərinə görə yanar qazlarda hidrogen-sulfidin miqdarı 0.001 mq/m^3 ola bilər. Bütün hallarda müqayisələr göstərir ki, 1.4 % hidrogen-sulfidin olması qaz qarışığını ekoloji cəhətdən təhlükəli edir. Belə qazlar yanarkən tüstü qazlarında SO_2 -nin kütləsi H_2S -ə nisbətən təqribən 2 dəfə artır: $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$. Tullantı qazlarının atmosferdə paylanması “UPRZA EKOLOQ 2.25” proqramı vasitəsi ilə hesablanmışdır. Mənbədən ən yaxın məsafədə yaranan yerüstü qatılığın qiymətləri hesablanmışdır.

Ona görə də neft-qaz sənayesində yaranan qaz qarışıqlarından H_2S -in yol verilən qatılıq həddinə qədər təmizlənməsi zəruridir. Təmizləmə prosesi qazın ekoloji xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırır və enerji xüsusiyyətlərini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişdirmir.

Təmiz hidrogen-sulfid və tərkibində hidrogen-sulfid olmayan karbohidrogen qaz qarışığının fotolizi civə lampasının $\lambda=254 \text{ nm}$ dalğa uzunluğunda, hidrogen-sulfidin müxtəlif təzyiqlərində ($P=0 \div 2.66 \text{ kPa}$) və $\tau=0 \div 0.5$ saat intervalında tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, H_2S -dən molekulyar hidrogenin kvant çıxımının maksimal qiyməti 1.2 -ə bərabər olur.

Təzyiqin sonrakı artımı ($P>1.33 \text{ kPa}$) hidrogenin yaranma sürətinə və kvant çıxımına təsir etmir. Hidrogen-sulfidin fotolitik parçalanmasının

onun başlanğıc təzyiqindən asılılığı reaksiya qabında qaz molekullarının diffuziyası və onların işıq kvantları ilə qarşılıqlı təsirdə olması ehtimalı ilə bağlıdır. Çox aşağı təzyiqlərdə işıq kvantları hidrogen molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olmadan keçirlər və yalnız kvantların az bir hissəsi H_2S tərəfindən udulur və kimyəvi reaksiya baş verir. H_2S -in reaksiya qabında təzyiqi artdıqca onun işıq kvantları ilə qarşılıqlı təsirdə olma ehtimalı artır və təbii hidrogenin yaranma sürəti və kvant çıxımı yüksəlir. Bu artma elə bir P_{kr} təzyiqə qədər davam edir ki, reaktora düşən $\lambda=253.7$ nm uzunluğa malik bütün kvantlar hidrogen-sulfid tərəfindən udulur və fotokimyəvi çevrilmə baş verir. Hidrogen-sulfidin təzyiqinin $P > P_{kr}$ şərtini ödəyən bütün təzyiqlərində baş verən fotokimyəvi reaksiyanın sürəti işıq kvantlarının intensivliyi (I) ilə müəyyən olunur.

Təmiz karbohidrogen (C_1-C_5) qazlarının UB şüalanmanın təsiri altında parçalanmasının kinetikasının tədqiqi göstərir ki, istifadə olunan bu dalğa uzunluğunda karbohidrogenlərdə fotokimyəvi çevrilmə baş vermir. Digər tərəfdən proses zamanı molekulyar hidrogenin yaranması müşahidə olunmamışdır. Bu da karbohidrogen qazlarda istifadə olunan dalğa uzunluğunda şüaları udaraq dissosiasiyaya gətirən həyəcanlanma səviyyələrinin olmaması ilə bağlıdır.

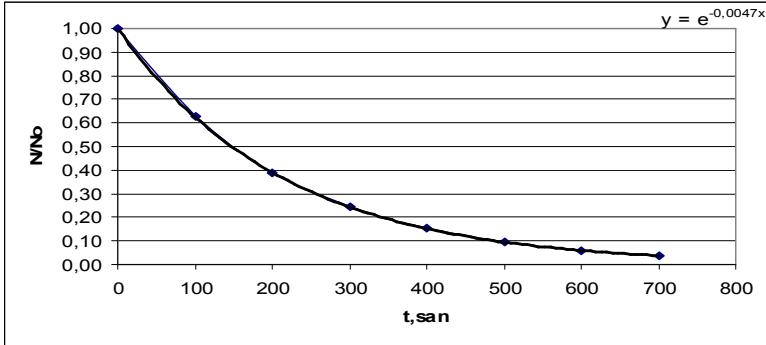
Qaz qarışıqlarında hidrogen-sulfidin fotolitik parçalanması və molekulyar hidrogenin yaranması prosesləri tədqiq olunmuşdur. Hidrogen-sulfidin ilkin qatılığı $3.8 \cdot 10^{17}$ molekul/ml olan qaz qarışığı $\lambda=253$ nm dalğa uzunluqlu işıq ilə (BUV, PRK-4, DRŞ $0,03 \pm 0,3$ MPa, Hg-buxarı) şüalandırılmışdır.

Şəkil 1-də H_2S -in şüalanması zamanı qatılığın (N) ilkin qatılığa (N_0) nisbətinin, yəni N/N_0 -in zamandan asılılığı verilmişdir.

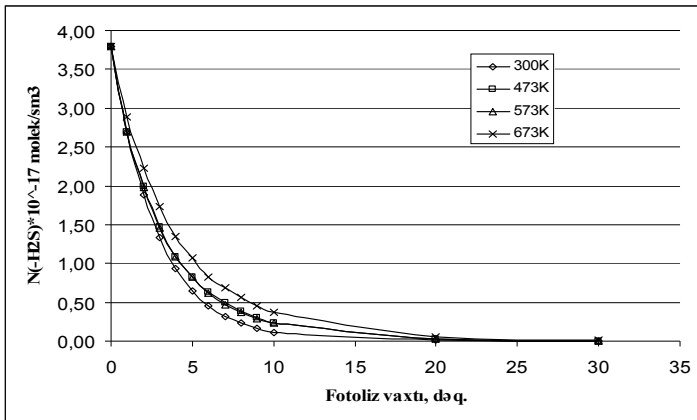
Alınmış qrafikdən görünür ki, H_2S -in fotokimyəvi parçalanması nəticəsində qaz qarışığında onun konsentrasiyası eksponensial ($N/N_0 = \exp(-0,0047 \cdot t)$) olaraq azalır və $t = 500$ san müddətində $N/N_0 = 0,1$ olur ki, bu da ilkin hidrogen-sulfidin $\eta \geq 90\%$ -nin parçalanması deməkdir.

Bu qaz qarışıqlarının temperaturlarının fərqli olduqlarını, habelə fotokimyəvi proseslər zamanı temperaturun dəyişdiyini nəzərə alaraq

fotoliz proseslərinə temperaturun təsirini öyrənmək mühümdür. Müxtəlif temperaturlarda qaz qarışığında hidrogen-sulfidin parçalanması kinetikasi şəkil 2-də verilmişdir. Zamanın $t \geq 5$ dəq qiymətlərində qaz qarışığında hidrogen-sulfidin 90%-dən çoxu parçalanır.



Şəkil 1. Hidrogen-sulfidin fotokimyəvi parçalanmasının kinetikasi ($T=300\text{K}$, $P=1.33\text{ kPa}$, $\dot{I}=10^{15}\text{ kvant/san}$)

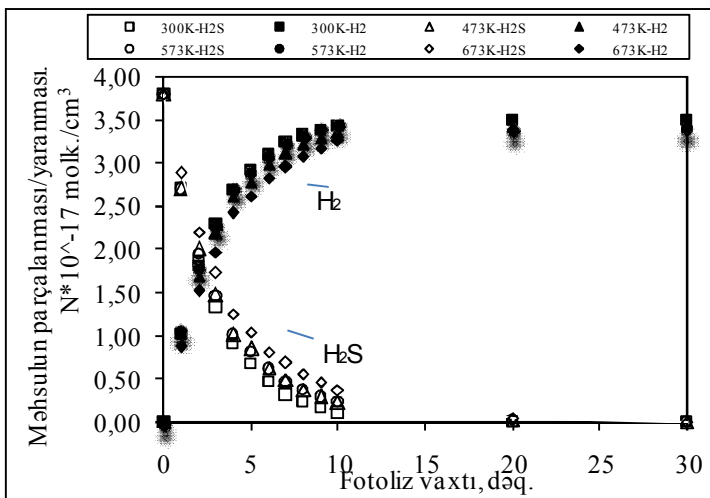


Şəkil 2. Hidrogen-sulfidin müxtəlif temperaturlarda fotokimyəvi parçalanmasının kinetikasi ($\dot{I}=2,5 \cdot 10^{15}\text{ kvant/san}$, $\tau=5\text{ dəq}$).

Otaq temperaturunda 5 dəqiqə müddətində hidrogen-sulfidin fotokimyəvi çevrilmə dərəcəsi 16% olur, bu proses 673K temperaturda

27% təşkil edir ki, bu da reaksiya sürətinin $W_{673}/W_{300}=1,6$ dəfə artması hesabına baş vermiş olur.

Molekulyar hidrogenin yaranmasının orta aktivləşmə enerjisi $\Delta E=1,7$ kkal/mol-a bərabərdir ki, bu qiymət prosesin tamamilə fotokimyəvi yolla baş verməsini bir daha təsdiqləyir. Dissertasiyada H_2S -in fotokimyəvi parçalanmasına temperaturun təsiri ətraflı tədqiq olunmuşdur. Tədqiq olunmuş temperatur intervalında şüalanmanın ilkin 10 dəqiqə müddətində hidrogen-sulfidin qatılığının 98÷99 %-ə qədər fotokimyəvi təsir nəticəsində molekulyar hidrogenə və kükürd elementinə çevrilir. Fotoliz nəticəsində qaz qarışığından müxtəlif temperaturlarda ($T=300K$, $473K$, $573K$ və $673K$) hidrogen-sulfidin parçalanma və molekulyar hidrogenin yaranma kinetikasi tədqiq edilmiş və nəticələr 3-cü şəkildə verilmişdir. Kinetik əyrlərdən göründüyü kimi tədqiq edilən temperatur intervalında 10 dəqiqə müddətində həm H_2S -in parçalanması, həm də molekulyar hidrogenin yaranması prosesləri stasionar vəziyyətə gəlir.



Şəkil 3. Qaz qarışıqlarında fotokimyəvi yolla hidrogen-sulfidin parçalanması və molekulyar hidrogenin yaranmasının kinetikasi ($\square$ -300, Δ -473, $\circ$ -573, $\diamond$ -673K, $I=1,5 \cdot 10^{15}$ kvant/san).

Tədqiqatların nəticəsində məlum olur ki, bütün temperaturlarda kinetik oblast əsasən iki hissəyə bölünür: Proseslərin başlanğıcında, yəni $0 \div 5$ dəqiqə müddətində baş verən sürətli proseslərdə kvant çıxımları $\varphi(\text{H}_2)=1,2$ molekul/kv, $\varphi(-\text{H}_2\text{S})=1,3$ molekul/kv, $5 \div 10$ dəqiqə müddətində isə bu kəmiyyətlər azalaraq, $\varphi(\text{H}_2)=0,55$, $\varphi(-\text{H}_2\text{S})=0,06$ qiymətlərini alır. Bu göstərir ki, həm temperaturun, həm də şüalanma müddətinin proseslərin başvermə sürətinə təsiri vardır. Şüalanma müddətinin 15 dəqiqədən böyük qiymətlərində hidrogen-sulfidin qatılığı 98÷99%-ə qədər azalır ki, bu da ətraf mühit üçün ciddi problemlər yaratmır.

UB şüaların təsiri ilə H_2S -in və $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4$, $\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4$ qaz qarışıqlarının fotolizi ətraflı tədqiq edilmişdir. Bu tədqiqatların müəllifləri müəyyən etmişlər ki, hidrogen-sulfidin fotolizi zamanı əsasən “qızğın” hidrogen atomu yaranır. Bu atomun daşıdığı kinetik enerjinin miqdarı təqribən 1 eV tərtibində olur. $\varepsilon(\text{H}^*)$ aşağıdakı formül ilə hesablanır:

$$\varepsilon(\text{H}^*)=E_\lambda-D(\text{H}-\text{HS}))=5-3,9=1,1 \text{ eV} \quad (\text{I})$$

Burada E_λ - hidrogen-sulfid tərəfindən udulan kvantın enerjisi, $D(\text{H}-\text{HS})$ -hidrogen-sulfidin H və HS radikalına dissosiasiya enerjisinin qiymətidir. Qeyd edək ki, otaq temperaturunda tarazlıqda olan qaz molekullarının kinetik enerjisi 0.025 eV-ə bərabərdir. Əlavə kinetik enerji daşıyan “qızğın” hidrogen atomları mühitin temperaturundan asılı olmayaraq H_2S molekulu ilə reaksiyaya girib digər bir H atomunu qopararaq molekulyar hidrogen əmələ gətirirlər. Bu proseslər təmiz H_2S -in fotolizində baş verir və hidrogenin kvant çıxımı $\varphi(\text{H}_2)=1 \div 1,2$ olur. Bizim istifadə etdiyimiz mürəkkəb qaz sistemlərində isə “qızğın” hidrogen atomu H_2S molekulu ilə toqquşana qədər ümumi təzyiqdən asılı olaraq dəfələrlə karbohidrogen molekulları ilə toqquşur və toqquşmada enerjisini əhəmiyyətli dərəcədə itirir. İlkin kinetik enerjiləri E və 0 olan, molekulyar kütlələri M_1 və M_2 olan iki molekulun toqquşması zamanı itirilən enerjinin nisbi miqdarı (II)

formulu ilə hesablanır. Hidrogen-sulfidin fotolizi zamanı yaranan “qızğın” hidrogen atomu ətrafdakı atomlarla toqquşaraq öz kinetik enerjisini itirir və termolizə olunur.

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (\text{II})$$

burada,

E-“qızğın” atomun ilkin enerjisi,

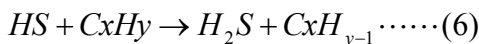
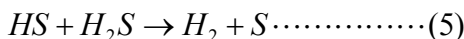
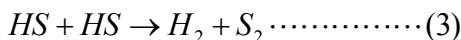
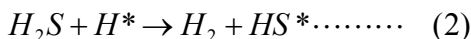
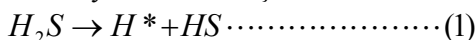
ΔE -bir toqquşmada itirilən enerji,

M_1 -“qızğın” atomun molekulyar kütləsi,

M_2 -qaz komponentinin molekulyar kütləsidir.

Yaranan “qızğın” hidrogen atomunun kinetik enerjisinin azalması və ya onların digər hissəciklərlə toqquşaraq öz enerjilərini ötürməsi ($\Delta E/E$) hesablanmış və göstərilmişdir ki, hidrogen molekulu ilə toqquşarkən hidrogen atomu öz enerjisinin 88.9%-ni, butan molekulu ilə toqquşarkən 6.7%-ni itirir. Beləliklə, digər atomlarla toqquşaraq öz izafi kinetik enerjisini itirmiş “qızğın” atom kimyəvi reaksiyaya girmiş olur.

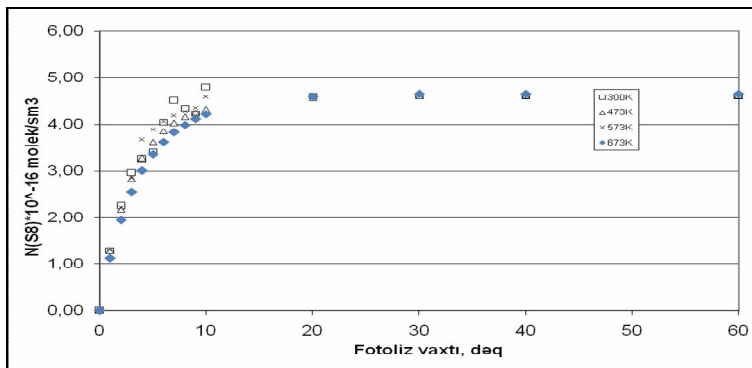
Tədqiq olunan sistemdə hidrogen atomu hidrogen-sulfidlə toqquşana qədər öz əlavə enerjisinin çox az bir hissəsini saxlayır, buna baxmayaraq aşağıdakı kimyəvi reaksiyaları stimullaşdırır:



Bu reaksiyalar nəticəsində molekulyar hidrogenin yaranması $1.0 \div 1.2$ kvant çıxımı ilə baş verir. Proses nəticəsində qaz qarışığı hidrogen-sulfiddən təmizlənir və molekulyar hidrogenlə zənginləşir.

Şəkil 4-də müxtəlif temperaturalarda ($\Delta T = 300 \div 673 \text{ K}$) havasız mühitdə

hidrogen-sulfidin ($P=7,7$ kPa) fotokimyəvi parçalanaraq molekulyar kükürdün yaranmasının kinetikasi verilmişdir. Kükürdün kvant çıxımı $\phi(H_2)=0,09$ molek/kv -dan $\phi(H_2)=0,06$ -ə qədər dəyişir.



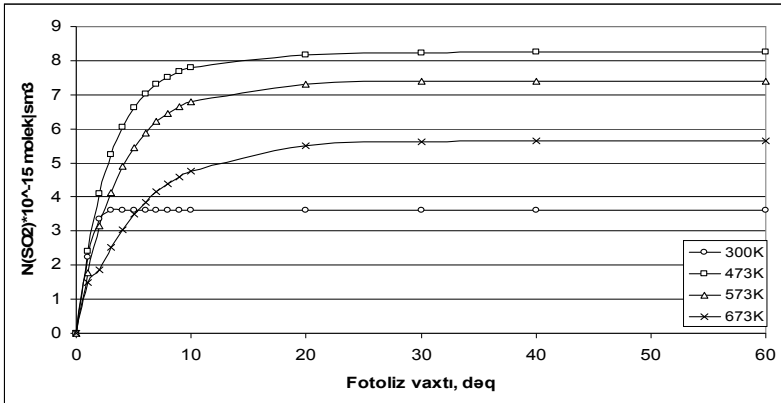
Şəkil 4. Müxtəlif temperaturalarda hidrogen-sulfidin fotokimyəvi təsirlə parçalanaraq kükürdün yaranmasının kinetik asılılığı (□-300, Δ-473, x-573, ◇-673K, $I=1,5 \cdot 10^{13}$ kvant/san)

Təcrübi olaraq sübut edilmişdir ki, sabit qatılıqlı qaz qarışığından hidrogen-sulfidin təmizlənməsi zamanı düşən kvantların intensivliyi artdıqca sistemdə hidrogen-sulfidin qatılığı sürətlə azalır ki, bu səbəbdən də reaksiya sürəti aşağı düşür.

Hava və hidrogen-sulfid tərkibli karbohidrogen qaz qarışığının fotolizi. Real şəraitlərdə bu qaz qarışıqları hava ilə təmasda olur. Ona görə də kükürlü birləşmələrin fotolizində oksigenin rolunun müəyyənəşdirilməsi tələb olunur. Hidrogen-sulfid ($P_{H_2S}= 7,7$ kPa) və $P_{atm.}=101,325$ kPa təzyiqə qədər hava qarışığı verilmiş sistem müxtəlif temperaturalarda fotoliz olunmuş, kükürd dioksidin yaranmasının kinetik asılılığı alınmışdır (Şəkil 5). Şəkildən göründüyü kimi 10 dəqiqəyədək zaman fasiləsində SO_2 qazının yaranma prosesi intensiv baş verir, sonra isə kinetik əyрилərdə doyma halı müşahidə olunur.

Fotoliz prosesi nəticəsində yaranmış SO radikallarının müəyyən hissəsi molekulyar oksigenlə tam oksidləşirlər ki, nəticədə SO_3 qazı

yarandır. Atmosfer hadisələrində bu kimi oksidlər havada olan su buxarında həll olaraq zəif turşu yaradır ki, bu da turşu yağışlarının yaranmasına səbəb olur. Ona görə də kükürlü qazların ətraf mühitə təsiri qiymətləndirilən zaman bu birləşməyə xüsusi diqqət yetirmək vacibdir.



Şəkil 5. Müxtəlif temperaturalarda fotokimyəvi yolla kükürd dioksidin yaranma kinetikası (o-300, □-473, Δ-573, ×-673K, $I=1,5 \cdot 10^{15}$ kvant/san)

Oksidləşmə prosesləri əsasən aşağı temperaturalarda $\Delta T=300 \div 400K$ daha böyük çıxımla baş verir, yəni hidrogen-sulfidin fotokimyəvi parçalanaraq, kükürd oksidləri və ya təmiz kükürdə çevrilməsi temperatur artdıqca azalır. Məlum olduğu kimi kükürd dioksid bir çox kimyəvi reaksiyalar vasitəsi ilə yarana bilər. Kükürd dioksidin yaranmasında əsas rol oynayan SO radikalları ilə O_2 və O_3 məhsullarının müxtəlif temperaturalarda sürət sabitlərinin müxtəlif olması temperatur artdıqca çıxımın azalmasına səbəb ola bilər. Bu prosesdə həm də oksigenin sərfinə də nəzarət edilmişdir. Hava mühitində kükürd dioksidin yaranmasının aktivləşmə enerjisi $E=6,18$ kkal/mol-a bərabər olur ki, bu qiymət fotokimyəvi proseslə yanaşı temperaturun da rol oynadığını bir daha təsdiqləyir. UB şüaların təsiri ilə hidrogen-sulfid və oksigen qarışığının fotolizi ətraflı tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir 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 radikalları yaranır, bu da sonrakı proseslərin gedişində önəmli rol oynaya bilər. Dissertasiyada bu sistemdə baş verən proseslərin mexanizmi müzakirə olunur. Mühitdə oksigen molekulu olduğu halda “qızğın” hidrogen atomu və HS radikalları onlarla reaksiyaya girərək aralıq məhsul olaraq SO , OH və HO_2 radikallarını yaradır ki, bu radikallar da son məhsul olaraq SO_2 və SO_3 molekullarının yaranmasına səbəb olur. Baş verən proseslərin orta aktivləşmə enerjisi ədədi qiymətcə ($\Delta E = 1,7$ kkal/mol) kiçik olub, prosesin fotokimyəvi təsirdən baş verdiyini təsdiqləyir.

Hər iki halda oksigenli və oksigensiz mühütlərdə hidrogen-sulfidin və hidrogen-sulfid tərkibli müxtəlif qaz qarışıqlarının fotolizi, reaksiya sürətlərinin temperaturdan asılılığı və reaksiyaların orta aktivləşmə enerjilərin ədədi qiyməti imkan verir ki, bu reaksiyaların bir tərtibə uyğun olmasını təsdiq edək. Hidrogen-sulfidin fotolizinin kinetik asılılığının $\ln(C_0/C)$ zamandan asılılıq qrafiki xətti olarsa, reaksiya bir tərtibli olub (şəkil 6), udulan kvantların intensivliyi ilə düz mütənasibdir.

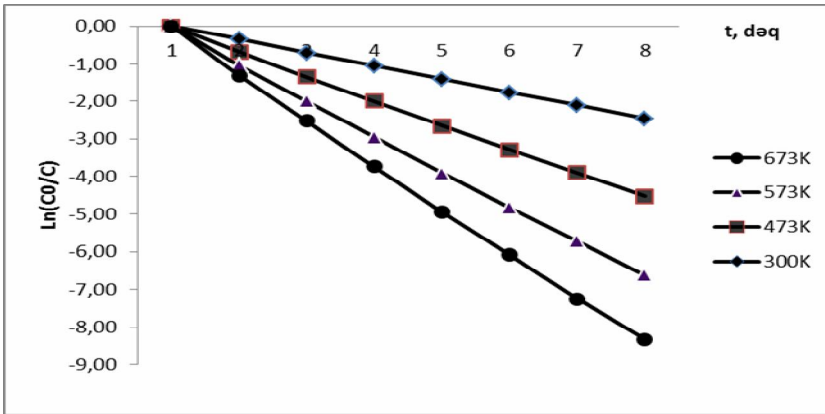
Bir tərtibli reaksiya sürətini aşağıdakı şəkildə yazaq.

$$-(dC/dt) = k_1 C \cong k_1 I \quad (III)$$

Bu tənliyi inteqrallayıb, $t=0$ başlanğıc anında qatılığı C_0 kimi işarə etsək, onda $\ln(C_0/C) = k_1 t$ və ya $C = C_0 e^{-k_1 t}$ tənliyini alırıq.

Şəkildən göründüyü kimi bütün temperatur intervallarında parçalanma əyriləri xətti olub, birtərtibli reaksiyalara uyğundur ki, psevdasürət sabitləri $k_1 = (4 \div 6) 10^{-3}$ 1/sanyə intervalında dəyişir.

Birtərtibli reaksiyalar üçün sürət sabitləri ilə yanaşı yarımçevrilmə kəmiyyəti $\tau_{1/2} = (0.6936 / k_1)$ ilkin maddə ($t = \tau_{1/2}$, $C = C_0/2$) qatılığının yarısının parçalanmasına bərabər olur. Eksperimental əyrilərə əsasən $\tau_{1/2} = 2 \div 3$ dəqiqə müddətində alınır ki, bu da bizim təcrübi qiymətlərlə eynilik təşkil edir.



Şəkil 6. Müxtəlif temperaturlarda hidrogen-sulfidin fotokimyəvi parçalanmasının xətti anamorfizası ($N_0=3.8 \cdot 10^{17}$ molekul/sm³, $I=1.5 \cdot 10^{15}$ kvant/sm³).

Hidrogen-sulfidin fotokimyəvi parçalanma prosesinin kvant çıxımının $1 \div 1.2$ molekul/kvant olduğunu nəzərə almaqla qaz qarışığının incə təmizlənməsi üçün reaktor həcmində fotonların tam udulması təmin olunmaqla fotoliz rejiminin şərtlərinin müəyyənləşdirilməsi tələb olunur.

Bu məqsədlə istifadə olunan şüa intensivliyinin, diffuziya prosesinin rolunun tələb olunacaq təmizlənmə dərəcəsində prosesin reallaşma müddətinin, şüalanmanın effektiv istifadə əmsalının təyini üçün şüalanmanın birölçülü rejimdə aparılması halında optimal parametrlər təyin olunmuşdur. Hesablamalarda “Kurçatov” Rusiya Elm mərkəzinin əməkdaşı Vasilyevskiy V.V. və digərlərinin təklif etdikləri riyazi tənliklər tətbiq olunmuşdur.

Bu tənliklərlə fotokimyəvi prosesdə H₂S-in ilkin qatılığı, onun təmizlənmə dərəcəsi, işıq şüasının intensivliyi və təmizləmə vaxtı arasında riyazi əlaqələr hesablanı bilər. Dissertasiyada bu tənliklərdən istifadə etməklə praktikada tez-tez tələb olunan (qatılıq, intensivlik, axın sürəti, reaktorun işıq mənbəyindən məsafəsi, prosesin davamətmə müddəti və s) bir sıra parametrlərin hesablanması məsələsinə baxılmışdır. Hesablamadan

alınan nəticələrə əsasən dissosiasiya prosesi sürəti ilə prosesin davam etmə müddətinin asılılığı cədvəl 1-də verilmişdir.

Alınan nəticələr UB-şüaların tam udulması şərti ilə intensivlik və prosesin davam etmə müddəti arasında əlaqəni hesablamağa imkan verir.

Cədvəl 1. Dissosiasiya prosesinin sürəti və prosesin davam etmə müddəti arasında asılılıq

Kvant çıxımı, φ -mol-ek./kv	Düşən işıq selinin intensivliyi, J_0 -kv./san	Təmizlənən qaz qarışığında hidrogen-sulfidin ilkin qatılığı, N_0 -molekul/sm ³	Fotodissosias-ıyanın sürəti, ν - sm ³ /san	Prosesin davam etmə müddəti, T, san
1	$1.15 \cdot 10^{14}$	$3.8 \cdot 10^{17}$	$0,821 \cdot 10^{-3}$	4734,30
1	$1.15 \cdot 10^{15}$	$3.8 \cdot 10^{17}$	$0,821 \cdot 10^{-2}$	473,90
1	$1.15 \cdot 10^{16}$	$3.8 \cdot 10^{17}$	$0,821 \cdot 10^{-1}$	47,44
1	$1.15 \cdot 10^{17}$	$3.8 \cdot 10^{17}$	$0,821 \cdot 10^0$	4,75
1	$1.15 \cdot 10^{18}$	$3.8 \cdot 10^{17}$	$0,821 \cdot 10^1$	0,48

Hidrogen-sulfidli qaz qarışığının fotolizi proseslərinin riyazi modelləşdirilməsi aparılmış və model üzrə hesablama yolu ilə bir sıra stabil və aralıq məhsulların yaranma kinetikasi tədqiq olunmuşdur.

Real sistemə uyğun qaz qarışığında baş verə biləcək ehtimal olunan 91 reaksiya modelə daxil edilmişdir. Neft emalı müəssisələrində katalitik krekinq zamanı yaranan qaz məhsullarının tərkibinə maksimal dərəcədə yaxın qatılıqlar seçilmişdir. Mümkün reaksiyaların bizim təcrübələr və ya praktikada mövcud real şəraitdə baş verməsi ehtimalları nəzərə alınaraq bu reaksiyaların sayı azaldılmış və təbii ki, hesablamalar nisbətən sadələşdirilmişdir. Ən başlıcası isə modelə ən ümumi şəkildə bütün ilkin maddələr, mümkün aralıq və son məhsullar daxil edilmişdir. Ayırı-ayrı asılılıqların alınması isə modeldə sadələşdirmə aparmaqla mümkün olmuşdur.

Bu sxemə uyğun olaraq riyazi modelləşdirməni tətbiq etməklə fotokimyəvi parçalanan, yaranan son və aralıq məhsulların siyahısı cədvəl 2-də verilmişdir.

Proseslərin kinetikasının riyazi modelləşdirilməsi MS Windows əməliyyat sistemi üçün homogen kimyəvi və biokimyəvi GEPASI (ver.3.30) sistemlərinin kinetikasının deterministik modelləşdirmə proqramının köməyi ilə aparılmışdır.

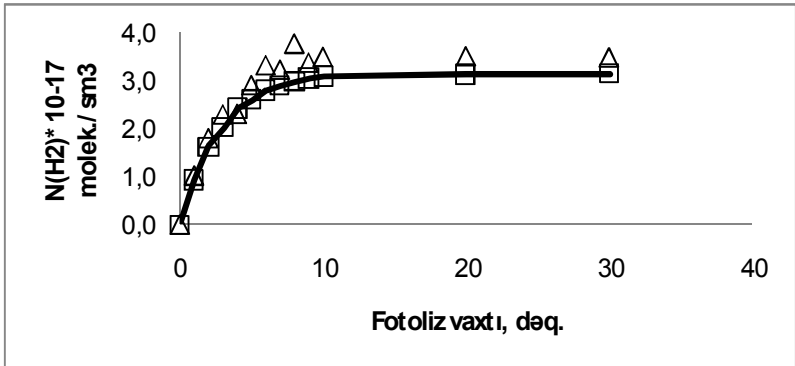
Cədvəl 2. Modelə daxil edilmiş zərrəciklər

Məhsullar				
Parçalanan	Yaranan			
İlkin	Son		Aralıq	
-H ₂ S	SO ₂	O ₂	CH ₃	H
-CH ₄	H ₂ O ₂	CO	C ₂ H ₅	HS
-C ₂ H ₆	H ₂ S ₂ O ₆	CO ₂	C ₃ H ₇	SO
-C ₃ H ₈	O ₃	H ₂	C ₄ H ₉	HO ₂
-C ₄ H ₁₀	SO ₃		C ₅ H ₁₁	OH
-C ₅ H ₁₂	S ₈			

Bu proqram seçim üçün riyazi integrallamanın 2 metodunu: birbaşa və ya aşkar metodlar sinfinə aid olan Adams metodunu və qeyri-aşkar metodlar qrupuna aid olan Girin əks diferensiallama metodunu təklif edir. Bu və ya digər metodun seçimi diferensial tənliklərin integrallanacaq sistemlərinin sərtlilik dərəcəsinə əsaslanır.

Riyazi modelləşmə nəticəsində böyük həcmdə hesablama nəticələri alınmışdır. Riyazi modelləşdirmədən alınan nəticələrin eksperimental nəticələrlə müqayisə edilməsi həm modelin etibarlılığını müəyyən etməyə imkan verir, həm də eksperimentdə alınması çətin olan (məsələn, radikalların yaranma kinetikasi, ekstremal şəraitlər və s.) asılılıqların əldə olunmasına yardım edir. Ona görə də ilk növbədə biz eksperimental və hesablama nəticələrini müqayisə etmişik. Dissertasiyada bu müqayisələr H₂S-in parçalanması, H₂-nin, S-in və SO₂-nin yaranması təmsalında aparılmışdır. Müqayisə göstərir ki, bu maddələrin qatılığının dəyişməsinin riyazi modelə hesablanmış və təcrübi olaraq təyin olunmuş nəticələri bir-biri ilə kifayət dərəcədə yaxındır. Belə ki, hidrogen-sulfid üçün fərq 10.0%, SO_x üçün 5-8%, hidrogen-sulfidin parçalanması üçün 10-15%, hidrogenin yaranması üçün isə 10% təşkil edir. Bu da modelin

seçilməsinin, kimyəvi reaksiyaların və kinetik tənliklərin tərtibatının bir daha mükəmməlliyini təsdiq edir. 7-ci şəkildə bu müqayisə H_2 yaranması timsalında göstərilmişdir.



Şəkil 7. Hidrogen-sulfidin fotokimyəvi parçalanmasında molekulyar hidrogenin yaranma kinetikası (bütöv xətt- hesablama, nöqtələr- təcrübə)

Alınan nəticələrin praktik əhəmiyyətini qiymətləndirmək və müqayisəli təhlil aparmaq üçün ümumi şəkildə tədqiq olunan proseslərin **texniki-iqtisadi və ekoloji aspektlərinə** ümumi şəkildə baxılmışdır. Sadələşdirilmiş texniki-iqtisadi qiymətləndirmə göstərir ki, tərkibində H_2S -in ilkin qatılığı 1.5% olan 1 m³ qaz qarışığını yol verilən hədd səviyyəsinə qədər təmizləmək üçün xüsusi enerji sərfi 0.43 kVt saat-a bərabər olur ki, bu da sənayedə tətbiq edilən üsullarla rəqabət etmək qabiliyyətindədir. Qazın təmizlənməsi ilə bərabər həm də yüksək təmizliyə malik kükürd yaranır və bu maddəni sulfat turşusu və digər kükürd tərkibli birləşmələrin alınmasında istifadə etmək olar. Ona görə də prosesin tam texniki-iqtisadi göstəricilərini hesablayarkən bu cəhəti, habelə təklif olunan prosesin ekoloji əhəmiyyətini də nəzərə almaq lazımdır.

NƏTİCƏLƏR

1. Mürəkkəb tərkibli karbohidrogen qaz qarışığında hidrogen-sulfidin fotokimyəvi üsulla ($\lambda=250\div365$ nm dalğa uzunluğunda) selektiv parçalanması təcrübi və riyazi modelləşdirmə üsulları ilə tədqiq edilmiş, qazın tərkibinin, temperaturun və hidrogen-sulfidin qatılığının prosesin effektivliyinə təsiri müəyyənləşdirilmişdir. Göstərilmişdir ki, hidrogen-sulfidin parçalanmasının və hidrogenin yaranmasının 1.2-yə bərabər olan maksimal kvant çıxımı H_2S -in parsial təzyiqinin $P=0.13\div1.33$ kPa-dan yuxarı qiymətlərində müşahidə olunur ki, bu da süalanmanın hidrogen-sulfid tərəfindən tam udulması, “qızğın” hidrogen və HS radikallarının yaranması ilə bağlıdır.
2. Neft-qaz sənayesində qoşma məhsul kimi yaranan və tərkibində hidrogen-sulfid, $\text{C}_1\text{-C}_5$ karbohidrogenləri, CO_2 olan mürəkkəb tərkibli qaz qarışığında yalnız H_2S birbaşa fotokimyəvi parçalanmaya məruz qalaraq optimal şəraitdə 97-98%-i hidrogenə və kükürdə (S_8) çevrilir. Fotokimyəvi prosesin məhsulu olan qaz ekoloji tələblərə cavab verir və bu prosesdə digər komponentlərin parçalanması birbaşa deyil yalnız ikinci reaksiyalarda baş verə bilər.
3. Qaz qarışığında hidrogen-sulfidin fotokimyəvi parçalanma sürəti temperaturdan zəif asılı olur və diffuziya proseslərinə xarakterik olan 6-7 kC/mol aktivləşmə enerjisi ilə baş verir ki, bu da fotoliz nəticəsində yaranan zərrəciklərin əlavə kinetik enerjiyə malik olduğunu sübut edir.
4. Optimal şəraitdə qaz qarışığında olan hidrogen-sulfid 97%-ə qədər selektiv təmizlənərək tamamilə molekulyar hidrogenə və kükürdə (S_8) çevrilir. Kinetik oblastda hər iki hal üçün kvant çıxımı $\phi(\text{H}_2)=1,2$ və $\phi(\text{H}_2\text{S})=1,3$ -ə bərabər olur. Baş verən proseslərin orta aktivləşmə enerjisi Arrenius tənliyinə görə hesablanmış, ədədi qiymətcə ($\Delta E = 1,7$ kkal/mol) kiçik olub, prosesin fotokimyəvi təsirdən baş verdiyini təsdiqləyir.
5. Hidrogen-sulfidli qaz qarışığının fotokimyəvi çevrilməsi proseslərinin 10 zərrəciyin iştirakı ilə baş verən 91 kimyəvi reaksiyadan ibarət olan

kinetik modeli işlənmiş və bu modelə əsasən ilkin məhsulların parçalanması, aralıq və son məhsulların yaranması kinetikasi hesablanmışdır. Hesablamadan alınmış nəticələrin eksperimental nəticələrlə müqayisəsi göstərir ki, hidrogen-sulfidin parçalanması, habelə hidrogenin, kükürdün, kükürd dioksidin yaranmasının təcrübi və hesablama qiymətləri 15%-dən çox fərqlənmir ki, bu da təklif olunan modelin etibarlılığını təsdiq edir.

6. Alınmış nəticələr çərçivəsində tədqiq olunan prosesin bəzi texniki-iqtisadi və ekoloji göstəriciləri qiymətləndirilmişdir. Göstərilmişdir ki, qaz qarışığında ilkin qatılığı həcmcə 1.5% olan hidrogen-sulfidin ekoloji standartlara uyğun yol verilən qatılıq həddinə qədər (0.008 mq/m^3) təmizlənməsi üçün qaz həcminə görə xüsusi enerji sərfi 0.43 kVtsaat/m^3 -ə bərabərdir və bu müasir texnologiyalarda istifadə olunan üsullarla müqayisədə daha az enerji tutumuna malikdir.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıda göstərilən nəşrlərdə dərc edilmişdir:

1. Гусейнова С.А., Махмудов О.М. Селективная очистка сероводорода от углеводородных газов при радиолизе. Актуальные проблемы химии высоких энергий. Москва 2-4 ноября, 2009. с. 6.
2. Hüseynova S.A., Mustafayev İ.İ., Mahmudov H.M. Karbohidrogen qazların hidrogen-sulfiddən fotokimyəvi üsulla selektiv təmizlənməsi. Beynəlxalq konfrans. Radiasiya Problemləri institutunun 40 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nüvə Enerjisinin Dinc Məqsədlərlə İstifadəsi perspektivləri”. 2-4 noyabr 2009, Bakı, Azərbaycan. səh. 32-33.
3. 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. səh. 16-17.
4. Hüseynova S.A., Mahmudov H.M. Fotokimyəvi üsulla hidrogen-sulfidli qaz qarışıqlarından hidrogenin alınması. Respublika elmi konfransı. Alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadənin perspektivləri. Bakı, 23-25-may 2011. Azərbaycan. səh. 91-92.

5. Гусейнова С.А., Махмудов О.М., Ахмедли К.М., Мамедъярова И.А. Математическое моделирование кинетики фотолитического разложения сероводорода в газовых смесях. АМЕА-*nın* Xəbərləri, Fizika-riyaziyyat və texnika elmlər seriyası, fizika və astronomiya 2011, №2, səh. 150-155.
6. Mustafayev İ.İ., Mahmudov H.M., Hüseynova S.A. Neft emalı proseslərinin tullantı qazlarının fotokimyəvi üsulla hidrogen-sulfiddən təmizlənməsi. "Kimya problemləri" Jurnalı №2. Bakı 2011, səh. 351-355.
7. Huseynova S.A., Mustafayev I.I., Mahmudov H.M. Photolytic decomposition of hydrogen sulfide in the gas mixtures and formation of molecular hydrogen. The V International Conference Perspectives of peaceful use of Nuclear Energy. November 21-23, 2012 Baku, Azerbaijan. p. 49.
8. Huseynova S.A., Mahmudov H.M., Mustafayev I.I. Hava və hidrogen-sulfid tərkibli karbohidrogen qaz qarışığının fotolizi. "Kimya problemləri" Jurnalı №4. Bakı 2012, səh. 450-455.
9. Huseynova S.A., H.M.Mahmudov, Mustafayev I.I. Photochemical decomposition of hydrogen sulfide in the gas mixtures and generation molecular hydrogen. NATO Science for Peace and Security Series - C: Environmental Security, Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems. Springer:- 2013, p. 47-55.
10. Huseynova S.A., H.M. Mahmudov, Mustafayev I.I. Photolysis of hydrogen sulfide in gas mixtures. NATO Science for Peace and Security Series - C: Environmental Security, Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems. Springer:- 2013, p. 37-47.
11. С.А.Гусейнова, О.М.Махмудов, И.И.Мустафаев. Кинетика фотохимического разложения сероводорода в углеводородсодержащих газовых смесях. Журнал «Естественные и технические науки» №3, ст. 48-54. Москва 2013.

ГУСЕЙНОВА САИДА АРИФ КЫЗЫ

**Кинетика и механизм фотохимических превращений
сероводорода в газовых смесях на основе углеводов**

Резюме

Изучены кинетические особенности разложения сероводорода в сложных газовых смесях на углеводородной основе под действием ультрафиолетового излучения, образования серы и водорода, а также кинетики образования окислов серы при добавлении кислорода. Исследования проводились при широком изменении парциального давления сероводорода в смеси, интенсивности излучения, температуры и концентрации добавок кислорода. Установлено, что максимальные квантовые выходы разложения сероводорода (1.0-1.2 молек/квант) наблюдаются при значениях его исходного парциального давления $P=0.13\div 1.33$ кПа. При этом значительное изменение концентрации углеводородных компонентов не наблюдается. Разработана кинетическая схема протекающих химических реакций и проведено математическое моделирование процессов взаимодействия УФ-излучения с сероводородсодержащими газовыми смесями. Рассмотрены закономерности образования и термализации «горячих» атома водорода, выделяемого из сероводорода под действием УФ лучей, их термализации при столкновении с окружающими молекулами среды. Рассчитана кинетика распада первичных продуктов, образования промежуточных и конечных продуктов и сопоставлены расчетные и экспериментальные результаты. Проведены некоторые экологические и технико-экономические оценки процессов фотохимического очищения газов на углеводородной основе от сероводорода. Показано, что в газовой смеси только H_2S подвергается прямому фотохимическому разложению, 97÷98% которого превращается в водород и серу. Газовые продукты фотохимического процесса отвечают экологическим требованиям. Показано, что для очищения газовой смеси от сероводорода, имеющего начальную концентрацию в газовой смеси 1.5%, до допустимого предела концентрации, удельный расход энергии составляет 0.43 кВт час/ m^3 , что сравнительно ниже, чем в методах, применяемых в современных технологиях.

HUSEYNOVA SAIDA ARIF GIZI

Kinetics and mechanism of photochemical transformations of hydrogen sulphide in hydrocarbon-based gas mixtures

Resume

Kinetic characteristics of decomposition of hydrogen sulfide in complex hydrocarbon-based gas mixtures exposed to ultraviolet radiation, formation of sulfur and hydrogen as well as the kinetics of formation of oxides of sulfur with the addition of oxygen have been studied. The research was carried out at a wide variation of the partial pressure of hydrogen sulfide in a mixture, radiation intensity, temperature and concentration of oxygen additives. It was established that the maximum quantum yield of decomposition of hydrogen sulfide (1.0-1.2 mol / quantum) is observed $P = 0.13 \div 1.33$ kPa value of its initial partial pressure. All the same, no considerable changes were observed in the concentration of hydrocarbon components. The kinetic scheme of chemical reactions was developed and the mathematical modeling of the interaction of UV radiation with hydrogen sulfide-containing gas mixtures was conducted. The characteristics of the formation and thermalization of the "hot" hydrogen atom, emitted from hydrogen sulfide exposed to UV rays, their thermalization in collisions with the surrounding molecules of the medium were considered. The kinetics of decomposition of primary products and formation of intermediate and final products were calculated and the predicted and experimental results were compared. Some environmental, technical and economic evaluations of the processes of photochemical purification of hydrocarbon-based gases from hydrogen sulfide were conducted. It was demonstrated that only H_2S in gas mixture is exposed to direct photochemical degradation, of which $97 \div 98$ % is converted into hydrogen and sulfur. The gas products of the photochemical processes meet environmental requirements. It was demonstrated that for the purification of hydrogen sulfide from gas mixtures with an initial concentration in the gas mixture at 1.5 % to allowable concentration, the specific energy consumption amounts to 0.43 kWh h/m³ that is relatively lower compared to methods applied in modern technologies.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ РАДИАЦИОННЫХ ПРОБЛЕМ**

На правах рукописи

САИДА АРИФ КЫЗЫ ГУСЕЙНОВА

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОТОХИМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРОВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ
НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДОВ**

2305.01 – Ядерная химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

БАКУ – 2013