

УДК 66.074.5:661.214.23

А.В. Слюзар, З.О. Знак, Я.А. Калимон, Р.Л. Буклів

МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ І ПЕРЕРОБЛЕННЯ СІРКОВОДЕНЬВМІСНИХ ГАЗІВ (ОГЛЯД)

Національний університет «Львівська політехніка»

Розглянуто основні методи очищення і перероблення сірководеньвмісних газів. Методи класифіковано за особливостями фізико-хімічних і хімічних перетворень сірководню під час здійснення цих процесів – неконверсійні та конверсійні. До неконверсійних внесено адсорбційні, абсорбційні, хемосорбційні та мембранні, а до конверсійних – каталітичні твердо- і рідиннофазні, біологічні, плазмо- і електрохімічні. Вказано на їх основні переваги та недоліки. Детально описано технології, що мають широке промислове використання, а також методи, які використовують у промисловості України. Відзначено економічну неефективність застосування для очищення сірководеньвмісних газів з низькодебітних джерел відомих і традиційних методів, які застосовують в промисловості для очищення високодебітних газів. Відмічено, що відсутність відповідних технологій очищення газів стає причиною забруднення довкілля шкідливими газовими викидами, неефективного використання цих газів чи використання додаткових стадій знешкодження утворених відходів. Вказано на необхідність ширшого залучення новітніх методів, які б мінімізували забруднення довкілля сульфуровмісними сполуками та за рахунок повної утилізації сірководню і одержання з нього цінних товарних продуктів – водню та дрібнодисперсної чи полімерної сірки – здешевлювали ці процеси.

Ключові слова: сірководеньвмісні гази, очищення, конверсійні методи, неконверсійні методи, сірка, водень.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-124-3-83-97

Вступ

Процеси очищення вуглеводневих природних та технологічних газів від сірководню є особливо важливими, оскільки забезпечують одержання вторинної сировини чи палив заданого складу та якості, створюють сприятливі умови для надійної роботи обладнання, а також за рахунок утилізації сірководню забезпечують промисловість сіркою та сульфатною кислотою, дають змогу зменшити викиди шкідливих речовин у довкілля.

Ефективність очисних технологій визначається ступенем очищення газів від сірководню та залишковою його концентрацією. Останню величину (в основному 6...20 мг/м³) регламентують нормативні документи в тій чи іншій галузі промисловості.

Найбільші обсяги сірководневих газів утворюються на підприємствах таких галузей промисловості, як газо- і нафтопереробна, нафто-

та коксохімічна. Внаслідок очищення цих газів від сірководню одержують сірку та сульфатну кислоту [1–4]. Однак зараз спостерігається тенденція до збільшення перероблення сірководеньвмісних природних, попутних нафтових та інших газів з низькодебітних родовищ. Особливо це стосується очищення біогазів, частка яких разом з іншими відновлюваними джерелами енергії інтенсивно зростає останні два десятиліття [5–7].

Від дебіту газу залежить економічна ефективність процесів очищення газів від сірководню. Чим більший дебіт сірководеньвмісного газу, тим менші капітальні та вищі експлуатаційні витрати на його очищення. Однак застосування традиційних методів очищення високодебітних газів у газо- і нафтопереробній галузях промисловості для очищення газів з низькодебітних джерел часто є економічно не виправданими [3,4]. Тому актуальним завданням є залучення у

виробництво нових і ефективних очисних процесів, які б забезпечували одержання високоякісної вуглеводневої сировини чи палива, мінімізували б забруднення довкілля сульфурвмісними сполуками та за рахунок одержання додаткових товарних продуктів очищення – здешевлювали ці процеси. Серед можливих продуктів значної уваги заслуговують полімерна і дрібнодисперсна модифікації сірки, які мають високу ринкову вартість [1].

Для опису широкої гами різних промислових методів очищення газів від сірководню нами запропоновано їх класифікацію, що ґрунтується на особливостях фізико-хімічних і хімічних перетворень сірководню під час здійснення цих процесів. Згідно з цією класифікацією методи очищення поділяють на неконверсійні та конверсійні. Ці методи будуть розглянуті далі більш детально.

Неконверсійні методи

Неконверсійні методи полягають у здійсненні процесів вилучення сірководню, які відбуваються без зміни ступеня окиснення Сульфуру, а концентрація сірководню після закінчення відповідних процесів значно більша, ніж у газі, який очищають. До неконверсійних належать оборотні фізико-хімічні (адсорбційні, абсорбційні та хемосорбційні) та фізичні (мембранні) методи.

Адсорбційні методи

Адсорбційні методи очищення базуються на поглинанні сірководню твердими речовинами – сорбентами. Ефективність застосування адсорбентів головно залежить від тих фізико-хімічних властивостей, що пов'язані з характеристиками їхньої поверхні (питома поверхня, об'єм, величина та розташування пор тощо). Розміри молекули сірководню відносно невеликі, тому для його уловлення використовують адсорбенти з високою мікропористістю [2].

Для вилучення сірководню використовують різні типи адсорбентів – вугільні, неорганічні та змішані. Активоване вугілля як адсорбент застосовують найчастіше. Для збільшення сорбційної ємності на нього часто наносять сполуки d-елементів та інші органічні чи неорганічні речовини [9–12]. До неорганічних сорбентів належать оксиди алюмінію та титану(IV), гелі силікатної кислоти, оксиди та гідроксиди феруму(II, III), тощо. Найбільшу щодо H_2S сорбційну ємність, яка є однією із найважливіших характеристик адсорбентів, мають синтетичні цеоліти (5–15 моль/кг) [12–15]. Однак вони адсорбують не лише H_2S , але і H_2O , RSH та част-

ково CO_2 .

Після насичення адсорбентів сірководнем здійснюють їх регенерацію. Її здійснюють різними способами: вакуумуванням (VSA – vacuum swing adsorption); зниженням тиску до атмосферного (PSA – pressure swing adsorption); підвищенням температури за сталого тиску (TSA – temperature swing adsorption) [2,3,16]. Після регенерації одержують висококонцентровані за сірководнем газу. Часто вказані методи регенерації комбінують, нагріваючи адсорбенти, наприклад, перегрітою водяною парою або гарячим інертним газом. У таких процесах одержують не чистий H_2S , а його суміш з газом-десорбентом.

Прикладом застосування адсорбційних методів очищення газів від сірководню в Україні є технологія очищення й осушення природного газу Локачинського газового промислу (Волинська обл.), яке експлуатує ДК «Укргазвидобування» НАК «Нафтогаз України». Для очищення й осушення природного газу використовують технологію та устаткування компанії BSI Industries (США) з проектною потужністю установки 700 тис. m^3 /добу. Технологія очищення полягає в адсорбції сірководню синтетичними цеолітами марок UOP TYPE 5A-50 і D-201 за температури 290–295 К під тиском 2,9 МПа. Регенерацію цеолітів здійснюють частиною (10% від проектної кількості) очищеного природного газу, який нагрівають до температури 573–583 К. Неперервна робота установки досягається попере-змінюваною роботою кожної з трьох адсорбційних колон в режимі абсорбція–регенерація–охолодження з переключенням через кожні 24 год.

Зараз (дані за червень 2017р.) на родовищі видобувають і переробляють значно менше газу, ніж передбачено проектом, а саме 78 тис. m^3 /добу. У процесі роботи установки на стадії регенерації цеолітів одержують корозійно агресивний регенераційний газ із значним вмістом сірководню (до 1,6 г/ m^3). Для використання енергетичних властивостей цього газу його спалюють на Локачинській газотурбінній електростанції (ГТЕС), забруднюючи довкілля шкідливими CO_2 і SO_2 .

Адсорбційні методи очищення газів від сірководню дають змогу досягти високого ступеня очищення, однак через невисоку сорбційну ємність адсорбентів їх доцільно використовувати для очищення газів з невисоким вмістом сірководню (до 0,5–1,0 об.%) [2,3]. Методи придатні лише для очищення газів, що не містять важких вуглеводнів, інакше буде відбуватись засмолення пор сорбентів.

Абсорбційні методи

Абсорбційні методи полягають у різній розчинності сірководню та інших компонентів газів у водних розчинах чи органічних розчинниках. Так, розчинність у воді сірководню рівна 0,378, вуглекислого газу 0,169, а метану 0,00236 г на 100 г води (20°C). Розчинність компонентів газів в органічних розчинниках значно вища, ніж у воді. Так, в 1 об'ємі етилового спирту за 273 К розчиняється 17,89 об'ємів H₂S (проти 4,67 у воді), а розчинність CO₂ у метанолі (за 293 К і 0,1 МПа) у 5 раз більша, ніж у воді [3].

Крім сірководню, абсорбційні методи дають змогу поглинати з газів й інші домішки (CO₂, COS, CS₂, RSH), а інколи здійснювати осушення газів. Кількість того чи іншого компонента, що сорбується з газової суміші, є пропорційна до його розчинності та парціального тиску. Абсорбції сірководню чи інших компонентів з газів сприяє зниження температури та підвищення тиску. Якщо тиск газу (наприклад, біогаз) близький до атмосферного, то його попередньо стискають до 0,9–1,2 МПа. Десорбцію сірководню виконують зниженням тиску та/чи підвищенням температури. Після видалення розчинених газів воду або органічний абсорбент використовують повторно.

У світовій практиці застосовують абсорбційні процеси з використанням метанолу (процес Rectisol), N-метилпіролідону (Pyrisol), пропіленкарбонату (Fluor), ефірів поліетиленгліколю (Selecsol), тощо [2].

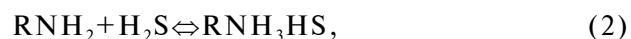
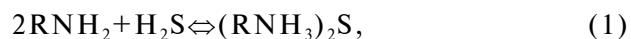
Регенерація органічних середовищ енергоємніша, ніж води як абсорбента. Тому через все ж порівняно невисоку сорбційну здатність органічних розчинників, підвищену розчинність у них вуглеводнів та складності їх регенерації за одночасної наявності в газах H₂S і CO₂ ці методи очищення не мають широкого застосування. Натомість для очищення біогазів від цих сполук знайшов широке застосування метод водного очищення [6,17].

Хемосорбційні методи

У світовій практиці широке використання для очищення високодебітних за H₂S газів мають хемосорбційні процеси. Вони ґрунтуються на оборотних хімічних процесах сорбції сірководню з газів слабколужними розчинами та наступної його десорбції.

Найчастіше для сорбції сірководню з газів застосовують водні розчини етаноламінів та карбонатів. Моноетаноламін (МЕА) є одним з перших похідних етаноламінів, який застосовують для очищення газів від сірководню [2,18]. Вза-

ємодію H₂S з розчинами МЕА описують наступними рівняннями:

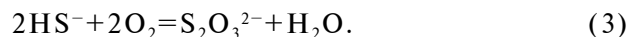


де R=(–CH₂–CH₂–OH).

Абсорбцію сірководню з газів здійснюють 12–20% водним розчином МЕА за низьких температур (283–303 К) і високих тисків (0,5–10,0 МПа і більше), а регенерацію розчину – за підвищеної температури (388–393 К) і невисокого тиску (~0,15 МПа).

Широке застосування МЕА в промисловості пов'язане з такими його перевагами: висока поглинальна здатність щодо сірководню у широкому діапазоні концентрацій, здатність до часткового поглинання меркаптанів, добра розчинність у воді, порівняно низька температура регенерації.

Однак під час очищення кисоньвмісних газів відбувається побічна реакція окиснення хемосорбованого сірководню з утворенням тиосульфатів, які під час регенерації переважно не регенеруються:



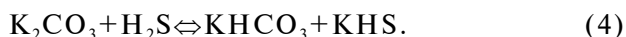
Утворення продуктів, які не розкладаються під час регенерації, високий парціальний тиск парів над розчином МЕА, розчинення вуглеводневих компонентів газів у поглинальному розчині, низька селективність за H₂S у присутності CO₂, здатність розчинів МЕА до спіювання є відомими недоліками цього методу. Тому в світовій промисловості є тенденція до заміни МЕА іншими амінами або сумішами амінів з фізичними розчинниками. Замість МЕА у поглинальних розчинах використовують диетаноламін (DEA), триетаноламін (TEA), диглікольамін (DGA), метилдиетаноламін (MDEA), діізопропаноламін (DIPA) [2,4,19,20]. Вищеперелічені властивості розчинів МЕА, які є недоліками однойменного методу очищення, не є характерними для розчинів вторинних, третинних амінів чи сумішей амінів з фізичними розчинниками. Крім того, через нижчу корозійну активність цих розчинів виникає можливість використовувати вищі концентрації відповідного аміну (від 12–20% розчинів МЕА до 22–27% DEA і 45–53% TEA), збільшуючи поглинальну здатність розчинів.

Етаноламінові методи широко використо-

вують для очищення газів від сірководню на підприємствах газонафтовидобувної і переробної промисловості. Застосування цих методів у коксохімічній галузі є ускладнене через наявність у коксовому газі сульфурорганічних та інших домішок. В Україні МЕА-метод використовують тільки на одному з 14 коксохімічних підприємств в Україні (ПАТ «ЕВРАЗ ЮЖКОКС» у Дніпропетровській обл.).

Натомість на більшості коксохімічних підприємств України широко використовують вакуум-карбонатні методи, які у світовій практиці відомі як Potash Vacuum Process, процес Benfield, тощо [2].

Процес вилучення сірководню розчинами калію карбонату базується на швидкій реакції в рідкій фазі:



Аналогічно відбуваються процеси з використанням Na_2CO_3 або їх суміші. За одночасного поглинання сірководню та вуглекислого газу водними розчинами карбонатів Калію чи Натрію з підвищенням температури збільшується селективність процесу абсорбції щодо сірководню. Цей принцип використовують у промислових установках очищення біогазів гарячими розчинами поташу [6].

Перевагами вакуум-карбонатних установок є простота та порівняно низька вартість реагентів – соди та поташу. В одностадійних схемах реалізації цього методу досягається невисокий ступінь очищення коксового газу (80–85%), що не забезпечує досягнення залишкового вмісту сірководню в коксовому газі на рівні 0,5 г/м³. Тому для досягнення необхідного ступеня очищення газів часто застосовують двостадійні схеми [21].

Загалом, хемосорбційні методи очищення газів від сірководню, порівняно з абсорбційними, характеризуються значно вищими значеннями питомої поглинальної здатності одиниці об'єму абсорбційного розчину. Разом з тим, цим методам притаманна низка серйозних недоліків, що характерні й абсорбційними методами, такі як енергоємність процесу (перемінні температури та тиск), сильна корозія обладнання, необхідність подальшої утилізації десорбованого H_2S .

Мембранні методи

Процеси мембранного розділення газів базуються на різній проникності компонентів газів через напівпроникну перегородку-мембрану –

завдяки різниці тисків [2]. Внаслідок мембранного розділення утворюються два потоки газів: ретантат – газ, який не пройшов, і пермеат – газ, що проник крізь мембрану. Невеликі за розміром молекули, такі як H_2 , H_2S чи CO_2 проникають через мембрану швидше, ніж CH_4 . Наприклад, на мембранах з ацетату целюлози досягають високих факторів розділення газів (селективності): $\text{CO}_2/\text{CH}_4=30$; $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4=60$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=500$ [3].

Відомі різні типи мембран – полімерні, неорганічні та змішані матричні [22,23]. Прогресу у мембранних технологіях розділення газів було досягнуто з використанням хімічно стійких мембран з полімерних матеріалів. Поліімід, целюлози ацетат та полісульфон найчастіше використовуються як матеріали для виготовлення полімерних мембран [24,25]. Змішані матричні мембрани виготовляють змішуванням неорганічного наповнювача і полімерної матриці для досягнення вищих проникності та селективності. Ці мембрани мають нижчу ціну та в них інтегровані переваги неорганічних і полімерних мембран [26].

Технології мембранного розділення газових сумішей, які, в основному, містять CH_4 , CO_2 та H_2S , часто застосовують для очищення природного і попутного нафтового газів від «кислих» компонентів з можливістю повернення CO_2 на підтримання пластового тиску [3,6] та для очищення біогазу з одержанням біометану [27–29]. Мембранним розділенням таких газів одержують два потоки газів: один – концентрований за CH_4 , а інший – за CO_2 , що містить H_2S . Вилучення H_2S з потоку CO_2 здійснюють на наступних стадіях процесів мембранними чи, наприклад, сорбційними методами.

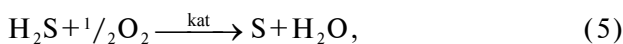
До переваг мембранних технологій відносять простоту та компактність процесу. Основними недоліками мембранних методів очищення газів є порівняно невисока продуктивність мембранних апаратів, достатньо висока вартість мембран. Очищення багатокомпонентних сумішей газів часто вимагає комбінування цього методу з іншими методами очищення газів від сірководню та застосування двох- чи трістадійних схем розділення [30]. Можлива також деградація мембран в часі та їх пошкодження, зумовлена вібрацією та наявністю в газах твердих домішок. Це змушує застосовувати операції попереднього очищення газової суміші від пилу, золи, смол, вологи тощо. Крім того, залишається необхідність подальшої утилізації газової

суміші, що містить сірководень.

Усі неконверсійні методи очищення газів від сірководню доцільно застосовувати для його концентрування з метою подальшого перероблення на товарні продукти, тобто окремо взяті вони є незавершеними у технологічному плані.

Конверсійні методи

Необхідність перероблення чи знешкодження десорбованого сірководню привела до розробки конверсійних методів очищення газів. У конверсійних методах будь-які процеси за участю сірководню під час його уловлення є необоротними: сірководень під час очищення перетворюється у сірку, сульфатну кислоту або інші сполуки Сульфуру, що супроводжується зміною його ступеня окиснення. Конверсійні методи полягають у здійсненні процесів окиснення та розкладу сірководню, які можна описати, наприклад, такими брутто-рівняннями, відповідно:



Окисні (окисно-відновні) процеси застосовують у каталітичних твердо- і рідинно-фазних та біологічних методах. Сірководень, що міститься у газах, завдяки реалізації перших двох методів вже став основною сировиною для виробництва газової сірки [1].

Розклад сірководню на сірку та водень можна здійснити за допомогою методів радіолізу, фотолізу, термолізу, електролізу та плазмолізу. За рахунок широкої реалізації процесів розкладу за рівнянням (6) сірководень може стати також сировиною для одержання й іншого цінного продукту – водню. Очевидно, що тільки два останні методи можуть мати широке промислове використання.

Каталітичні твердофазні (окисні) методи

Якщо сухі поглиначі адсорбційних методів активувати сполуками, що каталізують процеси окиснення сірководню, то одночасно з адсорбцією сірководню відбуватиметься хімічна взаємодія з ним активного компонента сорбенту з утворенням сульфідних сполук. Під час регенерації сорбенту за присутності кисню відбуватиметься окиснення сульфідних сполук до сірки або сульфур(IV) оксиду. Активувати процеси окиснення сірководню можуть різні сполуки, а найчастіше сполуки Fe, Mn, Zn та інших металів [2,31–34]. Для уловлення сірководню з газів і його окиснення можуть використовувати різні

очисні маси, зокрема, шлаки і відходи [35,36].

Одним з найяскравіших представників каталітичних твердофазних методів, які широко використовують у промисловості, є процес Клауса (Claus) [2,3,37,38]. За цим методом переробляють на сірку значні об'єми сірководеньвмісних газів, одержаних під час очищення газів хемосорбційними методами.

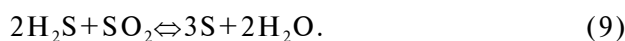
В основу методу Клауса покладена здатність кисню повітря безпосередньо окиснювати сірководень в газовій фазі до сірки:



Оскільки завжди частина H_2S окиснюється до SO_2 :



то відбувається його відновлення сірководнем до сірки:



Основна реакція (7) відбувається за температур 1173–1573 К і стехіометричної кількості кисню в термічній ступені установки, де при тому частково відбувається реакція (8). Деяка кількість сірководню взагалі не реагує. Реакція (9) відбувається лише на каталітичному ступені за температур 523–643 К. Високий вихід продукту (сірки) у цих рівноважних екзотермічних процесах забезпечується дотриманням співвідношення H_2S до SO_2 як 2:1 і використанням термічного і декількох (2 або 3) каталітичних ступенів процесу зі зниженням температури газів та конденсацією сірки після кожного з них.

Носіями гетерогенних каталізаторів процесів одержання сірки з сірководню найчастіше застосовують: алюмінію оксид (боксит), активоване вугілля, кокс, напівкокс, синтетичні та природні цеоліти, оксиди титану і цирконію, тощо [2].

Все ж максимальний ступінь вилучення сірководню в методі Клауса не дає змоги досягти вмісту SO_2 в димових газах не більше 0,03 об.% (300 ppmv) [2]. Тому для досягнення санітарних норм за шкідливими викидами розроблені нові або додаткові до методу Клауса процеси, такі як SuperClaus, EuroClaus, SCOT, Sulfreen, Modop, Beavon, тощо. У технологічну схему цих методів, переважно, вводять додаткові реактори для селективного каталітичного окиснення компонентів газів чи, навпаки, гідро-

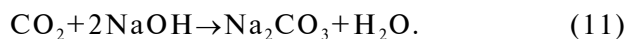
генізації. Каталітичні процеси гідрогенізації полягають у відновленні сульфуровмісних компонентів газів (пари S, SO₂, COS, CS₂) до сірководню, очищення від якого є простішим [3,39–41].

В Україні установки Клауса побудовані на трьох нафтопереробних заводах (НПЗ) – Одеському, Кременчуцькому та Лисичанському. Так, комплекс технологій MEA-Клаус на ПАТ «Одеський НПЗ» призначений для очищення газів установки гідроочищення на стадії перероблення гасо-газойлевої фракції. Очищення вуглеводневого газу витратою 35000 нм³/год під тиском 0,43 МПа і вмістом 0,16–0,21 об.% H₂S здійснюють 10–12 мас.% розчином MEA. Кислий газ з колони регенерації MEA надходить до установки Клауса з каталізатором CRS-31 «Ахенс» (TiO₂). Використання термічного ступеня, трьох каталітичних ступенів і печей допалювання газу давало змогу в часи роботи підприємства досягти ступеня конверсії H₂S не нижче 99%.

Однак, зважаючи на багатостадійність, громіздкість, екологічну незавершеність, застосування гетерогенного каталізу та високих температур, інтенсивну корозію обладнання, низьку споживчу вартість одержаної сірки у грудковій чи рідкій товарних формах, процеси MEA-Клаус не доцільно використовувати для очищення низькодебітних вуглеводневих газів від H₂S. Так, через застарілість технологій та низький рівень глибини перероблення нафти і, відповідно, низький дебет сірководеньвмісного газу на трьох інших українських НПЗ комплекс технологій MEA-Клаус не застосовують. На ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» (Івано-Франківська обл.) сірководеньвмісний газ одержують на установці сповільненого коксування потужністю 300 тис. т/рік коксу. Дебет газу є невисоким (35–40 тис. м³/добу коксового газу з вмістом H₂S до 0,31 об.%) і для зменшення вмісту H₂S його «розбавляють» чистим природним газом і використовують як паливний у печах коксування. Розрахунки показують, що застосування технологій очищення газів з утилізацією сірководню дали б змогу не забруднювати довкілля сірчистим газом, а одержувати більше 3,7 тис. т/рік сірки.

Низький дебет сірководню та неможливість забезпечення автотермічності процесу Клауса змусили відмовитись від установок комплексу MEA-Клаус і на нафтохімічних підприємствах України. Так, на ТОВ «Карпатнафтохім» (Івано-Франківська обл.) через поступове залучення у виробництво вуглеводневої сировини з меншим вмістом сірки та відповідне зменшення вмісту

сірководню в піролізному газі (газі піролізу рідких і газоподібних вуглеводнів) зумовили відмову підприємства від MEA-очищення газу та установки Клауса через нерентабельність. Піролізний газ з витратою 150,5 тис. м³/год, вмістом сірководню 0,12–0,13 об.% під тиском 1,4–1,7 МПа і за температури 306–313 К поступає тільки на лужне (7–14% розчином NaOH) промивання газу:



Лужне промивання, крім очищення від сірководню та вуглекислого газу, забезпечує й очищення газів від сульфурорганічних сполук [2]. Однак у результаті очищення одержують сульфідно-лужні стоки, які не знаходять застосування та потребують знешкодження [42]. Знешкодження цих стоків на підприємстві здійснюють окисненням сульфідів й інших сполук Сульфуру до сульфатів киснем повітря за присутності гомогенних каталізаторів. Під час цього втрачається до 2 тис. т/рік можливого товарного продукту – сірки.

Каталітичні рідиннофазні (окисні) методи

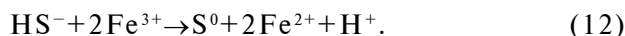
У рідиннофазних окисних методах сірководень з газу спочатку сорбується поглинальним розчином лужної природи, а далі взаємодіє у ньому з окисником з утворенням сірки. Під час цього окисник з окисної форми переходить у відновну. Регенерацію поглинального розчину, а саме переведення окисника з відновної форми в окисну здійснюють переважно киснем повітря, продуваючи його через розчин. Після відділення сірки поглинальний розчин повертають на стадію сорбції сірководню з газу.

Основною вимогою до такого окисника, який виступає каталізатором рідинно-фазних процесів, є легкість окисно-відновних взаємодій з сірководнем, з одного боку, і киснем, з іншого, що забезпечується достатнім, але не надто високим окисно-відновним потенціалом. Крім того, для окисника важлива висока розчинність і хімічна стійкість у лужних розчинах, нетоксичність, легкість відмивання його від продукту – сірки, невисока вартість та доступність.

У світовій практиці відомими окисниками рідинно-фазних процесів є каталізатори на основі сполук: Феруму (методи Lo-Cat та Sulferox); хінонного типу (Stretford та Takahax); Арсену (арсено-содовий, Thylox та Giammarco-Vetrocoke), Ванадію (Unisulf та Sulfolin). Розроб-

лені й інші каталітичні рідиннофазні (окисні) методи з окисниками на основі H_2O_2 , сполук Кобальту, Мангану, Хрому, тощо [43–45].

У технології Lo-Cat використовують катализатор на основі сполук Феруму. Він зв'язаний у розчині органічними хелатними добавками, які запобігають утворенню осадів феруму(II) сульфідів чи феруму(III) гідроксиду в слаболужному поглинальному розчині. В абсорбері поглинутий з газу сірководень окиснюється до сірки з одночасним відновленням іона Fe^{3+} до Fe^{2+} :



В окиснювачі кисень повітря абсорбується розчином системи Lo-Cat і відбувається регенерація катализатора:



Для здійснення процесу необхідно контролювати лужність поглинального розчину (рН), компенсувати кількість хелатного Феруму, що втрачається разом з суспензією сірки, і здійснювати заміну хелатних добавок, що зруйнувались. Методи з використанням редокс-системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ мають широке застосування у світовій практиці [46–48].

В Україні на трьох великих коксохімічних підприємствах ПАТ «МК «АЗОВСТАЛЬ», ПрАТ «ЄВРАЗ ДМЗ» і ПАТ «Запоріжжкокс» застосовують арсено-содовий метод. Метод ґрунтується на здатності аніону окситіоарсенатної кислоти зворотно обмінювати атоми Оксигену на Сульфур [49]. Процес можна описати так:



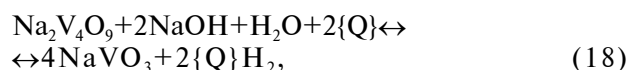
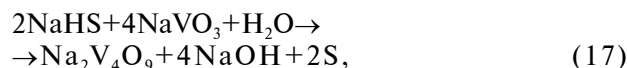
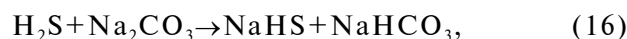
Поряд з основними, відбуваються і побічні реакції з утворенням солей, які не регенеруються (наприклад, за рівнянням (3)). Це призводить до того, що частину реакційного розчину необхідно виводити з циклу та замінити свіжим, а відхідні тіосульфатні розчини – переробляти.

Порівнюючи два основні методи очищення газів від сірководню, які використовують у коксохімічній галузі промисловості України, можна констатувати, що арсено-содовий метод забезпечує вищий ступінь очищення газу від сірководню, ніж вакуум карбонатний, при цьому продуктом очищення є дрібнодисперсна сірка, яка є більш цінною, ніж грудкова її фор-

ма. Основними недоліками арсено-содового методу є низька ємність поглинального розчину за сірководнем, інтенсивний перебіг побічних реакцій з утворенням великої кількості відхідних розчинів, які потрібно переробляти, токсичність і висока ціна сполук Арсену, низька їхня стійкість до змін технологічного режиму та органічних домішок в газах, громіздкість апаратурного оформлення. Зважаючи на недоліки, проектування та будівництво нових установок цього типу у світі припинено.

Крім неорганічних окисно-відновних систем у світовій практиці для очищення газів від сірководню застосовують методи з використанням органічних окисників, зокрема, окисно-відновної системи хінон-гідрохінон (хінонні методи) [2,50].

У процесі Stretford як абсорбент сірководню застосовують водний розчин натрію карбонату, який містить натрієву сіль антрахінон-2,7-дисульфокислоти (АДК). Для збільшення швидкості окиснення сірководню, а отже, зменшення кількості побічних продуктів окиснення, до поглинального розчину добавляють натрію ванадат. Механізм процесу можна відобразити наступним чином:



де $\{\text{Q}\}$, $\{\text{Q}\}\text{H}_2$ – хінонна (АДК) і гідрохінонна (АГДК) форми катализатора, відповідно.

Таким чином, під час регенерації поглинального розчину ванадат-іон окиснює H_2S до сірки, окиснення $\text{V}^{+4} \rightarrow \text{V}^{+5}$ відбувається за допомогою АДК, яка під час цього відновлюється до антрагідрохінондисульфокислоти, а остання окиснюється киснем повітря до АДК. Отже, АДК у розчині виконує функцію катализатора окиснення іонів Ванадію. Ванадат-іон за відсутності АДК киснем повітря не регенерується [2].

Метод застосовують для очищення різних газів (природного, коксового, тощо). У випадку очищення коксового газу необхідно здійснювати його попереднє очищення від нафталіну, смоли, бензолу. До недоліків методу також відносять утворення та накопичення побічних спо-

лук (натрію тіосульфату, сульфату, тощо) під час окиснення сірководню розчиненим у поглинальному розчині киснем, забруднення сірки, необхідність перероблення відпрацьованих поглинальних розчинів.

В основі процесу Takahax лежать реакції абсорбції сірководню і окиснення утвореного гідрогенсульфіду до сірки за участю натрієвої солі 1,4-нафтохінон-2-сульфокислоти. Редокс-потенціал нафтохінонної сполуки у Takahax процесі більш ніж у 2 рази є вищий, ніж у АДК у процесі Stretford. Вищий потенціал окисника сприяє збільшенню швидкості окиснення хемосорбованого H_2S (тому відсутній токсичний натрію ванадат), проте зменшує швидкість регенерації каталізатора киснем повітря [2].

В Україні хінонні методи знайшли використання для очищення кисеньвмісних газів. Так, розроблений у Національному університеті «Львівська політехніка» хінгідронний метод очищення газів від сірководню у 90-х роках ХХ ст. успішно використовували для очищення вентиляційних газів від сірководню на Роздольському і Яворівському гірничо-хімічних підприємствах «Сірка» (Львівська обл.). На цих підприємствах працювали цехи очищення вентиляційних газів від сірководню ($0,3-0,5 \text{ г/м}^3 H_2S$) продуктивністю 200 і 278 тис. $\text{м}^3/\text{год}$, відповідно [1]. У результаті очищення одержували дрібнодисперсну сірку ($3-5 \text{ мкм}$), яку використовували у виробництві препаратів (фунгіцидів) для сільського господарства. Як окисник сірководню у хінгідронному методі використовували каталізатор на основі карбонатного розчину *n*-бензохінону. За рахунок високої швидкості окиснення сірководню, присутності кисню у вентиляційних газах і застосування вискоєфективного масообмінного апарата – горизонтального абсорбера з ковшоподібними диспергаторами [51] процеси хемосорбції сірководню та регенерації поглинального розчину відбувались одночасно і в одному апараті. Зараз метод проходить адаптацію в умовах очищення різних промислових газів [52]. Метод вже успішно пройшов напівпромислові випробування з використанням газів каталітичного риформінгу на ПАТ «НПК Галичина» (Львівська обл.) і піролізного газу ТОВ «Карпатнафтохім».

Недоліками каталітичних рідинно-фазних (окисних) методів є більші (порівняно з хемосорбційними методами) витрати поглинальних розчинів, утворення побічних продуктів та необхідність перероблення відпрацьованих поглинальних розчинів. Однак високий ступінь очи-

щення газів від сірководню (до 99,9%), невисокі температури процесів ($303-313 \text{ K}$) та одержання сірки в дрібнодисперсній формі як продукту забезпечують перспективність цих методів. Розроблення технології полімерної сірки [53] під час кислотного перероблення відпрацьованих тіосульфатних розчинів дає змогу значно підвищити економічну доцільність застосування таких методів.

Біологічні методи

Біологічні процеси очищення газів від сірководню засновані на використанні мікроорганізмів для окиснення сірководню. Тіонові бактерії типу *Thiobacillus* здатні окиснювати такі сполуки Сульфур, як сірководень, сульфід, сульфідит, тіосульфат, а також молекулярну сірку. Ці сполуки є для них поживою та джерелом енергії. Для життєдіяльності цих бактерій необхідна також присутність кисню. Кінцевим продуктом окиснення сірководню є сірка та сульфати [54,55].

У світовій практиці поширеними методами біоочищення газів є процеси Thiopaq, Thiopaq DeSOx та Shell-Paques від компаній Paques (Нідерланди), UOP і Shell Global Solutions (США), відповідно [56,57].

В Україні також використовують технології біоочищення газів від сірководню. Так, на біогазовому заводі компанії ТЗОВ «Гудвеллі Україна» (Івано-Франківська обл.) під час перероблення $130-150 \text{ тис. м}^3$ гною, 15 тис. т кукурудзяного силосу і 600 т гною в рік шляхом мезофільної ферментації одержують $12 \text{ тис. м}^3/\text{добу}$ біогазу з вмістом сірководню до $0,25 \text{ об.}\%$ (2500 ppmv) і біоорганічне добриво. Очищення біогазу від сірководню здійснюють біологічним методом у волокнистому біофільтрі. У біогаз перед фільтром дозують повітря до вмісту кисню в газі $1-3 \text{ об.}\%$. Очищений біогаз подають на двигун внутрішнього згоряння для виробництва електроенергії.

На виході з фільтра біогаз містить (дані серпня 2017 р.), об. %: $52-53$ метану, $41-43$ вуглекислого газу, близько 1 кисню, решта – азот, сірководень, тощо. Вміст сірководню в газі після очищення коливався в межах $30-300 \text{ ppm}$.

Очевидно, що простота та «безреагентність» методу зумовлюють невисокі капітальні та експлуатаційні витрати на очищення газу. Однак низька інтенсивність методу, необхідність ретельного дотримання технологічних умов для нормального «життя» бактерій та можливість їх загибелі є основними недоліками методу.

Плазмохімічні методи

Енергію для розкладу сірководню в плазмі підводять за допомогою електромагнітних випромінювань надвисокочастотного (НВЧ) діапазону. НВЧ плазма є низькотемпературною. Питомо продуктивність процесів може досягати 10 м³/год газу на 1 см³ активного об'єму плазми. У плазмотронах – апаратах для здійснення плазмохімічних процесів – газ рухається в полі відцентрових сил, що необхідно для стабілізації плазми та унеможливлення її контакту з стінками реактора та загасання [3,58]. У процесі плазмохімічного розкладу сірководню виникають високоактивні кластери – зародки росту полімерної сірки, тому при забезпеченні певних умов (температура, ініціатор тощо) основним продуктом розкладу сірководню є полімерна сірка – цінний продукт для виробництва шин, сірков'язучих матеріалів, тощо. Одержання полімерної сірки дає змогу забезпечити високу рентабельність таких процесів.

У Національному університеті «Львівська політехніка» розроблений метод одержання полімерної модифікації сірки шляхом плазмохімічного розкладу сірководню (як чистого так і у суміші з вуглеводнями) з одержанням полімерної модифікації сірки. Метод розроблявся у співпраці з фахівцями науково-дослідницького центру «Курчатівський інститут» (Російська Федерація) і пройшов напівпромислове випробування в умовах ПАТ «НПК Галичина» [59].

Електрохімічні методи

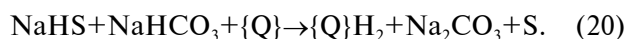
Електрохімічні методи дають змогу розкласти хемосорбований сірководень на сірку і водень за допомогою постійного електричного струму. Для уловлення сірководню з газів використовують водні розчини та органічні розчинники. Для одержання сірки і водню можна використовувати прямий і непрямий методи електролізу цих розчинів.

Під час прямого електролізу розчинений сірководень окиснюється на аноді до сірки з кількісним виходом тільки в середовищі органічних електролітів (CH₃CN, CH₂Cl₂, (CH₃)₂NCHO, тощо). У водних розчинах у результаті реакцій анодного окиснення розчиненого сірководню можливим є утворення як сірки, так і цілої низки сульфуровмісних речовин. У нейтральному та лужному середовищах можливе утворення полісульфідів чи тіосульфату, а у кислому – сірки, сульфітної чи сульфатної кислоти.

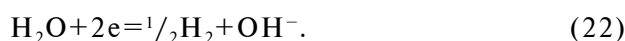
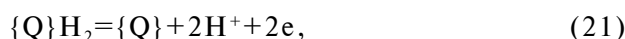
Отже, одержати сірку під час прямого електролізу водних розчинів сульфідів можна лише у кислих чи нейтральних розчинах, а це суперечить умовам хемосорбційного уловлення сірко-

водню [60–63].

У непрямих методах електролізу здійснюють окиснення не розчиненого сірководню, а речовини, окиснення якої відбувається простіше [64]. Після цього окиснена речовина взаємодіє з сірководнем з утворенням сірки. Так, у модифікованому хінгідронному методі очищення газів використовують електрохімічну регенерацію поглинального розчину [1]. У цьому методі стадія хемосорбції сірководню не відрізняються від будь-якого іншого хінонного способу очищення й описуються рівнянням (16). На абсорбцію сірководню з газів подають розчин з катодної зони електролізера-регенератора. Поглинальний розчин після абсорбера з хемосорбованим H₂S подають у змішувач для взаємодії з розчином, що поступає з анодної зони електролізера і містить хінгідронний каталізатор в окисній формі:



Розчин після змішувача подають на відділення сірки, корегування складу і направляють на електрохімічну регенерацію в електролізер з розділенням катодної і анодної зон. Під час електрохімічної регенерації розчину на аноді відбувається окиснення відновної форми хінгідронного каталізатора до окисної, а на катоді розряд молекул води з виділення водню та підлужненням поглинального розчину за рівняннями:



Поглиналильний розчин з катодної зони повертають в абсорбер, а з анодної зони – у змішувач. Газовий водень з катодної зони направляють у потік очищеного газу.

Застосування електролізу дає змогу усунути кисень з сфери реакцій на стадії регенерації поглинального розчину і з високою селективністю окиснювати сірководень до сірки без утворення побічного натрій тіосульфату. З'являється можливість використовувати поглинальний розчин без вмісту останнього та усунути необхідність застосування стадій перероблення відхідних тіосульфатних розчинів.

Одним з недоліків електрохімічних методів очищення газів від сірководню, як і інших електрохімічних процесів, є високі витрати електричної енергії. Однак, все більше застосування

для електролізу знаходять потужності струму, одержані з нетрадиційних джерел енергій. Зрозуміло, що такі потужності зможуть обслуговувати невеликі за продуктивністю, блокові установки для очищення попутних нафтових газів, біогазів тощо.

Висновки

Для очищення високодебітних вуглеводневих газів у промисловості використовують традиційні, відомі у світовій практиці технології. Використання цих методів для очищення сірководеньмісних газів з низькодебітних джерел є технологічно і економічно невиправдане. Актуальним для очищення газів з низькодебітних за сірководнем джерел є залучення новітніх технологій – мембранних, каталітичних рідинно-фазних (окисних) чи електрохімічних. Вибір того чи іншого методу буде зумовлюватись типом вуглеводневого газу та місцем його одержання і використання, а також економічними показниками. Очевидно, що технології з одночасним одержанням водню та вартісних видів і модифікацій сірки, зокрема дрібнодисперсної та полімерної, є найперспективнішими.

Підготовлений огляд присвячений пам'яті нашого Вчителя, заслуженого діяча науки і техніки України, почесного професора Національного університету «Львівська політехніка» та ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завідувача кафедри хімії і технології неорганічних речовин НУ «Львівська політехніка», професора, доктора технічних наук Яворського Віктора Теофіловича (1937–2016 рр.).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Yavorskiy V., Slyuzar A., Kalymon J.* Sulfur gas production in Ukraine (review) // *Chem. Chem. Technol.* – 2016. – Vol.10. – No. 4(s). – P.613-619.
2. *Kohl A.L., Nielsen R.B.* Gas purification. – Houston: 5-th Edition, Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.
3. *Технологии переработки природного газа и конденсата: Справочник: В 2 ч.* // Под ред. В.И. Мурина, Н.Н. Кисленко, Ю.В. Суркова. – М.: ООО Недра-Бизнесцентр, 2002. – Ч.1. – 517 с.
4. *De Angelis A.* Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans // *Appl. Catal. B.* – 2012. – Vol.113-114. – P.37-42.
5. *Miltner M., Makaruk A., Harasek M.* Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions // *J. Cleaner Prod.* – 2017. – Vol.161. – P.1329-1337.
6. *Biogas as a renewable energy fuel – a review of biogas upgrading, utilisation and storage* / Khan I.U., Othman M.H.D., Hashim H., Matsuura T., Ismail A.F., Rezaei-Dashtarzhandi M., Azelee I.W. // *Energy Convers. Manage.* – 2017. – Vol.150. – P.277-294.
7. *Review of trends in biogas upgrading technologies and future perspectives* / Sahota Sh., Shah G., Ghosh P., Kapoor R., Sengupta S., Singh P., Vijay V., Sahay A., Vijay V.K., Thakur I.Sh. // *Bioresour. Technol. Rep.* – 2018. – Vol.1. – P.79-88.
8. *H₂S catalytic oxidation on impregnated activated carbon: experiment and modelling* / Wang L., Cao B., Wang Sh., Yuan Q. // *Chem. Eng. J.* – 2006. – Vol.118. – No. 3. – P.133-139.
9. *Reactive adsorption of acidic gases on MOF/graphite oxide composites* / Petit C., Levasseur B., Mendoza B., Bandoz T.J. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – Vol.154. – P.107-112.
10. *Chen J., Xie Z.* Removal of H₂S in a novel dielectric barrier discharge reactor with photocatalytic electrode and activated carbon fiber // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – Vol.261. – P.38-43.
11. *Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons* / Sitthikhankaew R., Chadwick D., Assabumrungrat S., Laosiripojana N. // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – Vol.124. – P.249-257.
12. *Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: influence of water* / Sigot L., Obis M.F., Benbelkacem H., Germain P., Ducom G. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol.41. – No. 41. – P.18533-18541.
13. *Özekmekci M., Salkic G., Fella M.F.* Use of zeolites for the removal of H₂S: a mini-review // *Fuel Process. Technol.* – 2015. – Vol.139. – P.49-60.
14. *Sigot L., Ducom G., Germain P.* Adsorption of hydrogen sulfide (H₂S) on zeolite (Z): Retention mechanism // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol.287. – P.47-53.
15. *Адсорбционная осушка и очистка природного газа от примесей H₂S и CO₂ на обменных формах цеолитов А и X без связывающих веществ* / Павлова И.Н., Илибаев Р.С., Дроздов В.А., Кутепов Б.И. // *Химическая технология.* – 2012. – Т.11. – С.648-652.
16. *Augelletti R., Conti M., Annesini M.C.* Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide // *J. Cleaner Prod.* – 2017. – Vol.140. – P.1390-1398.
17. *Factors affecting methane loss from a water scrubbing based biogas upgrading system* / Kapoor R., Subbarao P.M.V., Vijay V.K., Shah G., Sahota S., Singh D., Verma M. // *Appl. Energy.* – 2017. – Vol.208. – P.1379-1388.
18. *Особенности совместного поглощения кислых компонентов коксового газа раствором моноэтаноламина* / Банников Л.П., Костенко А.В., Нестеренко С.В., Панасенко В.А. // *УглеХимический журнал.* – 2014. – № 5-6. – С.34-40.

19. Банников Л.П., Костенко А.В., Нестеренко С.В. Повышение селективности извлечения сероводорода из коксового газа раствором метилдиэтанолamina // УглеХимический журнал. – 2015. – № 1. – С.30-35.
20. Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine / Huttenhuis P.J.G., Agrawal N.J., Hogendoorn J.A, Versteeg G.F. // J. Pet. Sci. Eng. – 2007. – Vol.55. – No. 1-2. – P.122-134.
21. Двухступенчатая вакуум-карбонатная сероочистка коксового газа на предприятии ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» / Белошапка И.В., Сикан И.И., Зоря С.И., Мукина Н.В., Грабко В.В., Ковалев Е.Т., Банников Л.П. // УглеХимический журнал. – 2010. – № 1-2. – С.54-60.
22. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: a review / Zhang Y., Sunarso J., Liu S., Wang R. // Int. J. Greenhouse Gas Control. – 2013. – Vol.12. – P.84-107.
23. Mallada R., Menendez M. Inorganic membranes: synthesis, characterization and applications // Membr. Sci. Technol. – 2008. – Vol.13. – P.1-460.
24. Ahmed I., Yusof Z.A.M., Beg M.D.H. Fabrication of polymer based mix matrix membrane – a short review // Int. J. Bas. Appl. Sci. – 2010. – Vol.10. – P.17-27.
25. Chua M.L., Xiao Y.Ch., Chung T.-S. Modifying the molecular structure and gas separation performance of thermally labile polyimidebased membranes for enhanced natural gas purification // Chem. Eng. Sci. – 2013. – Vol.104. – P.1056-1064.
26. Silver nanoparticle/PDMS nanocomposite catalytic membranes for H₂S gas removal / Nour M., Berean K., Chrimes A., Zoofakar A.S., Latham K., McSweeney C., Field M.R., Sriram S., Kalantar-zadeh K., Ou J.Z. // J. Membr. Sci. – 2014. – Vol.470. – P.346-355.
27. Jiang L.Y., Zhu J.M. Separation technologies for current and future biorefineries—status and potential of membrane-based separation // WIREs Energy Environ. – 2013. – Vol.2. – No. 6. – P.673-690.
28. Scholz M., Melin T., Wessling M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology // Renew Sustainable Energy Rev. – 2013. – Vol.17. – P.199-212.
29. Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E. Permeation through CO₂ selective glassy polymeric membranes in the presence of hydrogen sulfide // AIChE Journal. – 2012. – Vol.58. – No. 3. – P.967-973.
30. Makaruk A., Miltner M., Harasek M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute // Sep. Purif. Technol. – 2010. – Vol.74. – No. 1. – P.83-92.
31. Kinetic study on the sulfidation and regeneration of manganese-based regenerable sorbent for high temperature H₂S removal / Zeng B., Li H., Huang T., Liu Ch., Yue H., Liang B. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2015. – Vol.54. – No. 4. – P.1179-1188.
32. Iron oxide/polymer-based nanocomposite material for hydrogen sulphide adsorption applications / Blatt O., Helmich M., Steuten B., Hardt S., Bathen D., Wiggers H. // Chem. Eng. Technol. – 2014. – Vol.37. – No. 11. – P.1938-1944.
33. Long N.Q., Loc T.X. Experimental and modeling study on room-temperature removal of hydrogen sulfide using a low-cost extruded Fe₂O₃-based adsorbent // Adsorption. – 2016. – Vol.22. – No. 3. – P.397-408.
34. Flytzani-Stephanopoulos M., Sakbodin M., Wang Z. Regenerative adsorption and removal of H₂S from hot fuel gas streams by rare earth oxides // Science. – 2006. – Vol.312. – No. 5779. – P.1508-1510.
35. Linz-Donawitz steel slag for the removal of hydrogen sulfide at room temperature / Montes-Moran M.A., Concheso A., Canals-Battle C., Aguirre N.V., Ania C.O., Martin M.J., Masaguer V. // Environ. Sci. Technol. – 2012. – Vol.46. – No. 16. – P.8992-8997.
36. Use of sewage sludge combustion ash and gasification ash for high-temperature desulphurization of different gas streams / Gil-Lalaguna N., Sanchez J.L., Murillo M.B., Gea G. // Fuel. – 2015. – Vol.141. – P.99-108.
37. Micucci L. Optimize Claus operations: new methods consider applying higher ratios of H₂S to SO₂ to increase processing flexibility for this refinery unit // Hydrocarbon Process. – 2005. – Vol.84. – No. 12. – P.78-80.
38. Roles of hydrogen sulfide concentration and fuel gas injection on aromatics emission from Claus furnace / Ibrahim S., Rahman R.K., Raj A. // Chem. Eng. Sci. – 2017. – Vol.172. – P.513-527.
39. Особенности производства серы из кислых газов моноэтаноламиновой сероочистки коксового газа методом Клауса на ПАО «ЕВРАЗ Днепродзержинский КХЗ» / Шульга А.А., Дзун Е.Е., Жарова О.В. Банников Л.П., Смирнова А.В. // УглеХимический журнал. – 2015. – № 12. – С.30-34.
40. Совершенствование способа получения газовой серы / Артемова И.И., Зинченко Т.О., Золотовский Б.П., Молчанов С.А. // Катализ в промышленности. – 2009. – № 2. – С.33-38.
41. Li K.-T., Wu K.-S. Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur on vanadium-based catalysts containing tin and antimony // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – Vol.40. – No. 4. – P.1052-1057.
42. Слюзар А.В., Зозуля Г.І. Утилізація сульфідно-лужних стоків на ЗАТ «Лукор» шляхом взаємного знешкодження відходів // Вісник НУ «Львівська політехніка», Серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2005. – № 529. – С.3-5.
43. Krischan J., Makaruk A., Harasek M.J. Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas // J. Hazard. Mater. – 2012. – Vol.215-216. – P.49-56.
44. Treatment of odorous sulphur compounds by chemical scrubbing with hydrogen peroxide - stabilisation of the scrubbing solution / Charron I., Couvert A., Laplanche A., Renner C., Patria L., Requieme B. // Environ. Sci. Technol. – 2006. –

Vol.40. – P.7881-7885.

45. *Ter Maat H., Hogendoorn J.A., Versteeg, G.F.* The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent: Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions // *Sep. Purif. Technol.* – 2005. – Vol.43. – No. 3. – P.183-197.

46. *Removal of H₂S and CO₂ from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution / Maia D.C.S., Niklevicz R.R., Arioli R., Frare L.M., Arroyo P.A., Gimenes M.L., Pereira N.C.* // *Renew. Energy.* – 2017. – Vol.109. – P.188-194.

47. *Deshmukh G.M., Shete A., Pawar D.M.* Oxidative absorption of hydrogen sulfide using an iron-chelate based process: chelate degradation // *J. Analyt. Bioanalyt. Tech.* – 2012. – Vol.3. – Article No. 138.

48. *New method for H₂S removal in acid solutions / De Angelis A., Bellussi G., Pollesel P., Perego C.* // *ChemSusChem.* – 2010. – Vol.3. – No. 7. – P.829-833.

49. *Bannikov L., Smirnova A., Nesterenko S.* Interpretation of salts influence on the regeneration process of rich thioarsenate solution by oxidative-reduction potential measurement // *Chem. Chem. Technol.* – 2016. – Vol.10. – No. 1. – P.67-72.

50. *Mechanism for the formation of elemental sulfur from modified Stretford process / Dong Y., Ling K.C., Zhang W.S., Luo H.F.* // *Adv. Mater. Res.* – 2001. – Vol.233-235. – P.892-896.

51. *Yavorskiy V., Helesh A.* Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system // *Chem. Chem. Technol.* – 2015. – Vol.9. – No. 4. – P.471-478.

52. *Вплив методики приготування хінгидронного розчину очищення газів від сірководню на його фізико-хімічні і окисно-відновні властивості / Яворський В.Т., Слюзар А.В., Мерцало І.П., Калимон Я.А.* // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 4(2). – С.301-304.

53. *Калимон Я.А., Знак З.О., Позняк І.В.* Одержання полімерної сірки із відхідних тіосульфатних розчинів очищення газів від сірководню хінонними методами // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2005. – № 5. – С.53-57.

54. *Gonzalez-Sanchez A., Revah S.* The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium // *Enzyme Microb. Technol.* – 2007. – Vol.40. – No. 2. – P.292-298.

55. *Vikromvarasiri N., Pisutpaisal N.* Hydrogen sulfide removal in biotrickling filter system by *Halothiobacillus neapolitanus* // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol.41. – No. 35. – P.15682-15687.

56. *Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes – A review / Syed M., Soreanu G., Falletta P., Beland M.* // *Can. Biosyst. Eng.* – 2006. – Vol.48. – P.2.1-2.14.

57. *Singh R., Mandal S.K.* Microbial removal of hydrogen sulfide from biogas // *Energy Sources, A.* – 2011. – Vol.34. – No. 4. – P.306-315.

58. *Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide in a nonthermal-plasma pulsed corona discharge reactor / Zhao G.-B., John S., Zhang J.-J., Hamann J.C., Muknahallipatna S.S., Legowski S., Ackerman J.F., Argyle M.D.* // *Chem. Eng. Sci.* – 2007. – Vol.62. – No. 8. – P.2216-2227.

59. *Yavorsky V., Znak Z.* Hydrogen sulfide decomposition in ultrahigh-frequency plasma // *Chem. Chem. Technol.* – 2009. – Vol.3. – No. 4. – P.309-314.

60. *Electrochemical sulfide removal by low-cost electrode materials in anaerobic digestion / Lin H., Williams N., King A., Hu B.* // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol.297. – P.180-192.

61. *Electrochemical removal of hydrogen sulfide from polluted brines using porous flow through electrodes / Ateya B.G., Al-Kharafi F.M., Abdallah R.M., Al-Azab A.S.* // *J. Appl. Electrochem.* – 2005. – Vol.35. – P.297-303.

62. *Electrochemical sulfide removal and caustic recovery from spent caustic streams / Vaiopoulou E., Provijn T., PrevotEAU A., Pikaar I., Rabaey K.* // *Water Res.* – 2016. – Vol. 92. – P.38-43.

63. *Електроліз відпрацьованого поглинального розчину хінгидронного методу очищення газів від сірководню / Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А., Мерцало І.П., Тригуба О.О.* // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2006. – № 6. – С.99-101.

64. *Rafiee M., Nematollahi D.* Voltammetry of electroinactive species using quinone/hydroquinone redox: a known redox system viewed in a new perspective // *Electroanalysis.* – 2007. – Vol.19. – No. 13. – P.1382-1386.

Надійшла до редакції 11.02.2019

METHODS OF PURIFICATION AND PROCESSING OF HYDROGEN SULFIDE-CONTAINING GASES: A REVIEW

A.V. Slyuzar, Z.O. Znak, Ya.A. Kalymon, R.L. Bukliv*

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* e-mail: savasl2000@yahoo.com

The main methods of purification and processing of hydrogen sulfide-containing gases are reviewed. The methods are classified as non-conversion and conversion ones, according to the nature of physical-chemical and chemical transformations of hydrogen sulfide in these processes. The adsorption, absorption, chemisorption and membrane processes are non-conversion methods. The catalytic solid- and liquid-phase, biological, plasma- and electrochemical processes are conversion methods. Their main advantages and disadvantages of these methods are discussed. The processes that are widely used in industry, especially those used in Ukrainian industry, are described in detail. It is noted that the use of known and traditional methods, which are widely-distributed in industry to purify high debit gases, is economically ineffective for the purification of hydrogen sulfide-containing gases from low debit sources. It is shown that the lack of appropriate gas purification technologies causes the pollution of the environment by harmful gas emissions, the inefficient use of these gases and the necessity of using additional stages of neutralization of generated wastes. A conclusion is drawn about the necessity of wider implementation of the newest methods that would minimize pollution of the environment by sulfur-containing compounds and make these processes cheaper as result of full utilization of hydrogen sulfide and the production of valuable marketable products, hydrogen and fine-dispersed or polymeric sulfur.

Keywords: hydrogen sulfide-containing gases; purification methods; non-conversion; conversion; sulfur; hydrogen.

REFERENCES

1. Yavorskiy V., Slyuzar A., Kalymon J. Sulfur gas production in Ukraine (review). *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, vol. 10, pp. 613-619.
2. Kohl A.L., Nielsen R.B., *Gas purification*. Gulf Publishing Company, Houston, 1997. 1395 p.
3. Murin V.I., Kislenco N.N., Surkov Yu.V., *Tekhnologii pererabotki prirodnogo gaza i kondensata: Spravochnik* [Technologies for processing of natural gas and condensate: a handbook], Nedra-Biznestsentr Publishers, Moscow, 2002. 517 p. (in Russian).
4. De Angelis A. Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 113-114, pp. 37-42.
5. Miltner M., Makaruk A., Harasek M. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 161, pp. 1329-1337.
6. Khan I.U., Othman M.H.D., Hashim H., Matsuura T., Ismail A.F., Rezaei-Dashtarzhandi M., Azelee I.W. Biogas as a renewable energy fuel – a review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management*, 2017, vol. 150, pp. 277-294.
7. Sahota S., Shah G., Ghosh P., Kapoor R., Sengupta S., Singh P., Vijay V., Sahay A., Vijay V.K., Thakur I.S. Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. *Bioresource Technology Reports*, 2018, vol. 1, pp. 79-88.
8. Wang L., Cao B., Wang S., Yuan Q. H₂S catalytic oxidation on impregnated activated carbon: experiment and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 2006, vol. 118, pp. 133-139.
9. Petit C., Levasseur B., Mendoza B., Bandosz T.J. Reactive adsorption of acidic gases on MOF/graphite oxide composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, vol. 154, pp. 107-112.
10. Chen J., Xie Z. Removal of H₂S in a novel dielectric barrier discharge reactor with photocatalytic electrode and activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, vol. 261, pp. 38-43.
11. Sitthikhankaew R., Chadwick D., Assabumrungrat S., Laosiripojana N. Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons. *Fuel Processing Technology*, 2014, vol. 124, pp. 249-257.
12. Sigot L., Obis M.F., Benbelkacem H., Germain P., Ducom G. Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: influence of water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, no. 41, pp. 18533-18541.
13. Özekmekci M., Salkic G., Fellah M.F. Use of zeolites for the removal of H₂S: a mini-review. *Fuel Processing Technology*, 2015, vol. 139, pp. 49-60.
14. Sigot L., Ducom G., Germain P. Adsorption of hydrogen sulfide (H₂S) on zeolite (Z): retention mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 287, pp. 47-53.
15. Pavlova I.N., Ilibaev R.S., Drozdov V.A., Kutepov B.I. Adsorbtsionnaya osushka i ochildka prirodnogo gaza ot primesei H₂S i CO₂ na obmennyykh formakh tseolitov A i X bez svyazuyushchikh veshchestv [Adsorption dehydration and purification of natural gas from H₂S and CO₂ impurities on the exchange forms of zeolites A and X without binders]. *Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2012, vol. 11, pp. 648-652. (in Russian).
16. Augelletti R., Conti M., Annesini M.C. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 140, pp. 1390-1398.
17. Kapoor R., Subbarao P.M.V., Vijay V.K., Shah G., Sahota S., Singh D., Verma M. Factors affecting methane loss from a water scrubbing based biogas upgrading system. *Applied Energy*, 2017, vol. 208, pp. 1379-1388.
18. Bannikov L.P., Kostenko A.V., Nesterenko S.V., Panasenko V.A. Osobennosti sovместnogo pogloshcheniya kislykh komponentov koksovogo gaza rastvorom monoetanolamina [Features of the joint absorption of the acidic components of coke oven gas by solution of monoethanolamine]. *UgleKhimicheskii Zhurnal*, 2014, no. 5-6, pp. 34-40. (in Russian).
19. Bannikov L.P., Kostenko A.V., Nesterenko S.V. Povyshenie selektivnosti izvlecheniya serovodoroda iz koksovogo gaza rastvorom metildietanolamina [Improving the selectivity of the extraction of hydrogen sulfide from coke oven gas by a solution of methyl diethanolamine]. *UgleKhimicheskii Zhurnal*, 2015, no. 1, pp. 30-35. (in Russian).
20. Huttenhuis P.J.G., Agrawal N.J., Hogendoorn J.A., Versteeg G.F. Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, vol. 55, no. 1-2, pp. 122-134.
21. Beloshapka I.V., Sikan I.I., Zorja S.I., Mukina N.V., Grabko V.V., Kovalev E.T., Bannikov L.P. Dvukhstupenchataya vakuum-karbonatnaya seroochistka koksovogo gaza na predpriyatii OAO «ArcelorMittal Krivoi Rog» [Two-stage vacuum-carbonate desulfurization of coke oven gas at the enterprise of OJSC «ArcelorMittal Kryvyi Rih»]. *UgleKhimicheskii Zhurnal*, 2010, no. 1-2, pp. 54-60. (in Russian).
22. Zhang Y., Sunarso J., Liu S., Wang R. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: a review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, vol. 12, pp. 84-107.
23. Mallada R., Menendez M. Inorganic membranes: synthesis, characterization and applications. *Membrane Science and Technology*, 2008, vol. 13, pp. 1-460.
24. Ahmed I., Yusof Z.A.M., Beg M.D.H. Fabrication of polymer based mix matrix membrane – a short review. *International Journal of Basic & Applied Sciences*, 2010, vol. 10, pp. 17-27.
25. Chua M.L., Xiao Y.C., Chung T.-S. Modifying the molecular structure and gas separation performance of thermally labile polyimide-based membranes for enhanced natural gas purification. *Chemical Engineering Science*, 2013, vol. 104, pp. 1056-1064.
26. Nour M., Berean K., Chrimes A., Zoofakar A.S., Latham K., McSweeney C., Field M.R., Sriram S., Kalantarzadeh K., Ou J.Z. Silver nanoparticle/PDMS nanocomposite catalytic

- membranes for H₂S gas removal. *Journal of Membrane Science*, 2014, vol. 470, pp. 346-355.
27. Jiang L.Y., Zhu J.M. Separation technologies for current and future biorefineries – status and potential of membrane-based separation. *WIREs Energy & Environment*, 2013, vol. 2, pp. 673-690.
28. Scholz M., Melin T., Wessling M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 17, pp. 199-212.
29. Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E. Permeation through CO₂ selective glassy polymeric membranes in the presence of hydrogen sulfide. *AIChE Journal*, 2012, vol. 58, pp. 967-973.
30. Makaruk A., Miltner M., Harasek M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*, 2010, vol. 74, pp. 83-92.
31. Zeng B., Li H., Huang T., Liu C., Yue H., Liang B. Kinetic study on the sulfidation and regeneration of manganese-based regenerable sorbent for high temperature H₂S removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, vol. 54, pp. 1179-1188.
32. Blatt O., Helmich M., Steuten B., Hardt S., Bathen D., Wiggers H. Iron oxide/polymer-based nanocomposite material for hydrogen sulphide adsorption applications. *Chemical Engineering & Technology*, 2014, vol. 37, pp. 1938-1944.
33. Long N.Q., Loc T.X. Experimental and modeling study on room-temperature removal of hydrogen sulfide using a low-cost extruded Fe₂O₃-based adsorbent. *Adsorption*, 2016, vol. 22, pp. 397-408.
34. Flytzani-Stephanopoulos M., Sakbodin M., Wang Z. Regenerative adsorption and removal of H₂S from hot fuel gas streams by rare earth oxides. *Science*, 2006, vol. 312, no. 5779, pp. 1508-1510.
35. Montes-Moran M.A., Concheso A., Canals-Batlle C., Aguirre N.V., Ania C.O., Martin M.J., Masaguer V. Linz-donawitz steel slag for the removal of hydrogen sulfide at room temperature. *Environmental Science & Technology*, 2012, vol. 46, pp. 8992-8997.
36. Gil-Lalaguna N., Sanchez J.L., Murillo M.B., Gea G. Use of sewage sludge combustion ash and gasification ash for high-temperature desulfurization of different gas streams. *Fuel*, 2015, vol. 141, pp. 99-108.
37. Micucci L. Optimize Claus operations: new methods consider applying higher ratios of H₂S to SO₂ to increase processing flexibility for this refinery unit. *Hydrocarbon Processing*, 2005, vol. 84, no. 12, pp. 78-80.
38. Ibrahim S., Rahman R.K., Raj A. Roles of hydrogen sulfide concentration and fuel gas injection on aromatics emission from Claus furnace. *Chemical Engineering Science*, 2017, vol. 172, pp. 513-527.
39. Shul'ga A.A., Dzun E.E., Zharova O.V. Bannikov L.P., Smirnova A.V. Osobennosti proizvodstva sery iz kisl'nykh gazov monoetanolaminovoi seroochistki koksovogo gaza metodom Klaus na PAO «EVRAZ Dneprodzerzhinskii KHZ» [Features of the production of sulfur from acid gases of monoethanolamine desulfurization of coke oven gas by the Claus method at PJSC «EVRAZ Dneprodzerzhinsky KHZ». *UgleKhimicheskii Zhurnal*, 2015, no. 12, pp. 30-34. (in Russian).
40. Artemova I.I., Zinchenko T.O., Zolotovskij B.P., Molchanov S.A. Sovershenstvovanie sposoba polucheniya gazovoi sery [Improving the method of producing gaseous sulfur]. *Kataliz v Promyshlennosti*, 2009, no. 2, pp. 33-38. (in Russian).
41. Li K.-T., Wu K.-S. Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur on vanadium-based catalysts containing tin and antimony. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, vol. 40, pp. 1052-1057.
42. Slyuzar A.V., Zozulya G.I. Utilizatsiya sul'fidno-luzhnykh stokiv na ZAT «Lukor» shl'yakhom vzayemnogo zneshkodzhennya vidkhodiv [Utilization of sulfide-alkaline effluents at CJSC «Lukor» by means of mutual disposal of waste]. *Visnik NU «L'vivs'ka Politekhnika», Khimiya, Tekhnologiya Rechovin ta Yikh Zastosuvann'ya*, 2005, no. 529, pp. 3-5. (in Ukrainian).
43. Krischan J., Makaruk A., Harasek M.J. Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 215-216, pp. 49-56.
44. Charron I., Couvert A., Laplanche A., Renner C., Patria L., Requieme B. Treatment of odorous sulphur compounds by chemical scrubbing with hydrogen peroxide - stabilisation of the scrubbing solution. *Environmental Science & Technology*, 2006, vol. 40, pp. 7881-7885.
45. Ter Maat H., Hogendoorn J.A., Versteeg G.F. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent: Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. *Separation and Purification Technology*, 2005, vol. 43, pp. 183-197.
46. Maia D.C.S., Niklevicz R.R., Arioli R., Frare L.M., Arroyo P.A., Gimenes M.L., Pereira N.C. Removal of H₂S and CO₂ from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution. *Renewable Energy*, 2017, vol. 109, pp. 188-194.
47. Deshmukh G.M., Shete A., Pawar D.M. Oxidative absorption of hydrogen sulfide using an iron-chelate based process: chelate degradation. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 2012, vol. 3, article no. 138.
48. De Angelis A., Bellussi G., Pollesel P., Perego C. New method for H₂S removal in acid solutions. *ChemSusChem*, 2010, vol. 3, pp. 829-833.
49. Bannikov L., Smirnova A., Nesterenko S. Interpretation of salts influence on the regeneration process of rich thioarsenate solution by oxidative-reduction potential measurement. *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, vol. 10, pp. 67-72.
50. Dong Y., Ling K.C., Zhang W.S., Luo H.F. Mechanism for the formation of elemental sulfur from modified Stretford process. *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 233-235, pp. 892-896.
51. Yavorskiy V., Helesh A. Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system. *Chemistry & Chemical Technology*, 2015, vol. 9, pp. 471-478.

52. Yavorskiy V.T., Slyuzar A.V., Mertsalo I.P., Kalymon Ya.A. Vplyv metodyky prigotuvann'ya khingidronnogo rozchynu ochyshhenn'ya gaziv vid sirkovodn'yu na yogo fiziko-khimichni i okysno-vidnovni vlastyivosti [Influence of the method of preparation of quinhydrone solution of purifying gases from hydrogen sulfide on its physical, chemical and oxidative-reduction properties]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2011, no. 4(2), pp. 301-304. (in Ukrainian).
53. Kalymon Ya.A., Znak Z.O., Poznjak I.V. Oderzhann'ya polimernoi sirky iz vidkhidnykh tiusul'fatnykh rozchyniv ochyshhenn'ya gaziv vid sirkovodnyu khinonnymy metodamy [Preparation of polymeric sulfur from waste thiosulfate solutions of gases purification from hydrogen sulfide by quinone methods]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2005, no. 5, pp. 53-57. (in Ukrainian).
54. Gonzalez-Sanchez A., Revah S. The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, vol. 40, pp. 292-298.
55. Vikromvarasiri N., Pisutpaisal N. Hydrogen sulfide removal in biotrickling filter system by *Halothiobacillus neapolitanus*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 15682-15687.
56. Syed M., Soreanu G., Falletta P., Beland M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes – a review. *Canadian Biosystems Engineering*, 2006, vol. 48, pp. 2.1-2.14.
57. Singh R., Mandal S.K. Microbial removal of hydrogen sulfide from biogas. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2011, vol. 34, pp. 306-315.
58. Zhao G.-B., John S., Zhang J.-J., Hamann J.C., Muknahallipatna S.S., Legowski S., Ackerman J.F., Argyle M.D. Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide in a nonthermal-plasma pulsed corona discharge reactor. *Chemical Engineering Science*, 2007, vol. 62, pp. 2216-2227.
59. Yavorsky V., Znak Z. Hydrogen sulfide decomposition in ultrahigh-frequency plasma. *Chemistry & Chemical Technology*, 2009, vol. 3, pp. 309-314.
60. Lin H., Williams N., King A., Hu B. Electrochemical sulfide removal by low-cost electrode materials in anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 297, pp. 180-192.
61. Ateya B.G., Al-Kharafi F.M., Abdallah R.M., Al-Azab A.S. Electrochemical removal of hydrogen sulfide from polluted brines using porous flow through electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, vol. 35, pp. 297-303.
62. Vaiopoulou E., Provijn T., PrevotEAU A., Pikaar I., Rabaey K. Electrochemical sulfide removal and caustic recovery from spent caustic streams. *Water Research*, 2016, vol. 92, pp. 38-43.
63. Yavorskiy V.T., Slyuzar A.V., Kalymon Ya.A., Mertsalo I.P., Triguba O.O. Elektroliz vidprats'ovanogo poglynal'nogo rozchynu khingidronnogo metodu ochyshhenn'ya gaziv vid sirkovodn'yu [Electrolysis of the spent absorbing solution of the quinhydrone method of treating gases from hydrogen sulfide]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2006, no. 6, pp. 99-101. (in Ukrainian).
64. Rafiee M., Nematollahi D. Voltammetry of electroinactive species using quinone/hydroquinone redox: a known redox system viewed in a new perspective. *Electroanalysis*, 2007, vol. 19, pp. 1382-1386.