

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ВА ТОШКЕНТ  
КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ  
ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ  
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ**

**ШАМСИЕВ ШЕРМАТ ДЖУРАКУЛОВИЧ**

**ГАЗ ҚАЗИБ ЧИҚАРИШ ВА ҚАЙТА ИШЛАШДАН ЧИҚАДИГАН  
НОРДОН ВА ҚАТЛАМ СУВЛАРИНИ ВОДОРОД СУЛЬФИДИДАН  
ТОЗАЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.11 - Коллоид ва мембрана кимёси  
02.00.08 – Нефт ва газ кимёси ва технологияси  
(техника фанлари)

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**ТОШКЕНТ– 2020**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**  
**Content of the dissertation abstract of doctor of Philosophy(PhD)**

**Шамсиев Шермат Джуракулович**

Газ қазиб чиқариш ва қайта ишлашдан чиқадиган нордон ва қатлам сувларини водород сульфидидан тозалаш технологияси .....

**Шамсиев Шермат Джуракулович**

Технология очистки от сероводорода пластовых и кислых вод добычи и переработки газа .....

**Shamsiev Shermat Dzhurakulovich**

Technology of layer and acid water cleaning from hydrogen sulfide at gas production and processing .....

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ

List of published works.....

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.1.PhD/Т978 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида [www.ionx.uz](http://www.ionx.uz) ва «Ziynet» ахборот-таълим порталида ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Гуро Виталий Павлович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Юсунов Фарход Маҳкамович**  
техника фанлари доктори, профессор

**Расмий оponentлар:**

**Акбаров Хамдам Икромович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Юнусов Мираҳмад Пўлатович**  
техника фанлари доктори, профессор

**Етакчи ташкилот:**

**Фарғона политехника институти**

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ва Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 рақамли бир маргалик Илмий кенгашнинг «27» август 2020 йил соат 15<sup>00</sup> даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (99871) 262-79-90, e-mail: [ionxantuz@mail.ru](mailto:ionxantuz@mail.ru)).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин ( \_\_\_\_ - рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо-Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (99871) 262-79-90).

Диссертация автореферати 2020 йил «13» август куни тарқатилди.  
(2020 йил «13» августдаги \_\_\_\_-рақамли тарқатиш баённомаси реестри).

  
**Б. С. Закиров**  
Илмий даражалар берувчи бир маргалик  
илмий кенгаш раиси, к.ф.д., проф

  
**Д.С. Салиханова**  
Илмий даражалар берувчи бир маргалик  
илмий кенгаш котиби, т.ф.д., проф

  
**С.А. Абдурахимов**  
Илмий даражалар берувчи бир маргалик  
илмий кенгаш қошидаги Илмий семинар  
раиси, т.ф.д., проф

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Жаҳонда табиий сувларни водород сульфиддан тозалаш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Водород сульфид (ВС) таркибли нефтегаз ҳомашёси дунёда унинг қазиб олинган ҳажмининг 25% ташкил қилади. Ўзбекистоннинг табиий гази ҳам шу турга тааллуқлидир. Газ конлари ҳамроҳ сувларидаги водород сульфидни нейтраллаш зарурлиги сульфид-ионларининг зарарлилиги ва у билан контактга кирадиган пўлат асбоб-ускуналарининг водород сульфидли коррозияси билан боғлиқдир. Бу омиллар сабабли ҳомашё ва сувлардаги водород сульфидни нейтраллаш муҳим аҳамиятга эгадир.

Бугунги кунда жаҳон амалиётида экология ва саноатда водород сульфидли коррозияга тез учрайдиган ускуналарни зарарланиш хавфини камайтириш учун ВСни парчалаш ва утилизацияси бўйича, куйидаги йўналишларда ечимларни илмий асослаш: тизимдаги сульфидли ионларни эримайдиган эритмалар шаклида чиқариб ташлайдиган ёки элементар олтингургуртгача оксидланган ресурстежовчи реагентли технологиялар ишлаб чиқиш; ВСнинг газли ёки сувли фазасини элементар олтингургуртгача оксидлайдиган каталитик парчалаш усуллари яратиш; ўзига хос усулда ВСни нейтралловчи физикавий, биологик ва электрокимёвий усуллар яратиш зарур.

Республикамизда табиий газ таркибидаги олтингургуртли компонентларни нейтраллаш бўйича муайян назарий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлатиришга қаратилган Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «Саноатни юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори сифатли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш»<sup>1</sup> га қаратилган муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада, жумладан маҳаллийҳомашё асосида саноат сувлари таркибидаги сульфидларни нейтраллаш технологияларини ишлаб чиқиш ва маҳсулотларини утилизация қилиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси», 2019 йил 01 февралдаги ПФ-5646-сонли «Ўзбекистон Республикаси ёқилғи-энергетика тармоғини бошқариш тизимини тубдан такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги Фармонлари, 2017 йил 30 июндаги ПҚ-3107-сонли «Нефть-газ соҳасининг бошқарув тизимини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2017 йил 21 апрелдаги

---

<sup>1</sup>Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПФ-4947 «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналишлари бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони

«Ўзбекистон Республикаси Экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш давлат қўмитаси фаолиятини ташкил этишни таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устивор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Сувларни водород сульфиддан тозалашнинг кимёвий, физикавий, биологик ва комбинацияланган усуллари маълум. Бу соҳа бўйича ишланмаларнинг халқаро тажрибасига мурожаат қилганимизда сульфид-ионларини нейтраллаш жараёнини оптималлаштириш бўйича қуйидаги усулларни кўрсатди: 1) зарурий реагентларни бевосита реакция ҳудудида қайта ишлаб чиқариш; 2) жараёнга энг қулай оксидлантирувчини – ҳаводаги кислородни жалб қилиш.

Адабиётларнинг тахлили шуни кўрсатдики, саноат сувларидаги водород сульфидни нейтраллаш бўйича тадқиқотлар қуйидаги хорижий олимлар томонидан олиб борилган: Гафиатуллин Р.Р., Фахриев А.М., Богатырев Т.С., Гарифуллин Р.М.(РФ), Сулейманова Э.И. (Озарбайжон), Lomig Hamon, Christian Serre, Thomas Devic (АҚШ), Yonghou Xiaoa, Shudong Wanga, Yu-Ming Sua, (XXP), Camille Petit, Barbara Mendoza (Франция), ва шу билан бирга шунга ўхшаш тадқиқотлар French Petroleum Institute (Франция), National Renewable Energy Laboratory (АҚШ), West Virginia University (США), Озарбайжон нефть ва газ ИТИ, Г.К.Борескова номидаги РФА Сибирь бўлими Катализ Институти, И.М.Губкин номидаги Россия давлат нефть ва газ университетида ўтказилган.

Ўзбекистонда табиий газни олтингугуртдан тозалаш муаммосига қуйидаги олимлар эътибор қаратишган: проф. Б.Н.Хамидов, проф. Г.Р.Нарметова, т.ф.д. Ш.М. Сайдахмедов ва бошқалар. Аммо, газ конлари қатлам сувларини олтингугуртдан тозалашнинг комплекс технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олдин ҳеч ким шуғулланмаган.

**Диссертация тадқиқотини диссертация бажарилаётган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё илмий тадқиқот Институтининг ИЗ-20170921238 сонли «Маҳаллий ҳом-ашё асосида Муборак газни қайта ишлаш заводининг оқава сувлари ва ишлатилган амин эритмаларини адсорбция усулида тозалаш учун импорт ўрнини босувчи фаоллаштирилган кўмирнинг тажриба тўпламини ишлаб чиқиш» ва «Нефтегаз саноати сувли муҳитларидан сульфид-ионларини нейтраллаш ва ажратиб олиш технологиясини тажриба-саноат миқёсида синаш» мавзусидаги инновацион ва хўжалик шартномаси тадқиқотлари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** газ қазиб чиқариш ва қайта ишлашдан чиқадиған нордон ва қатлам сувларини водород сульфидидан тозалаш технологиясини яратишдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

сувларни нейтраллаш ва чиқиндилар утилизацияси бўйича ёндашувларни танлаш;

сувдаги водород сульфидни электролизли оксидланиш қонуниятларини аниқлаш;

электролиз усули ёрдамида сувдаги водород сульфидни нейтраллаш жараёни режимини ишлаб чиқиш, анодли материал ва чиқиндини утилизация усулини танлаш;

маҳаллий тош-кўмирдан қилинган углеродли материал намунаси юзасида ВСни электрокаталитик оксидлаш жараёнини ишлаб чиқиш;

ВС таркибли сувларни комплекс қайта ишлаш технологиясини тадбиқ қилиш учун модел ускуналарни ишлаб чиқиш;

технологияни лаборатория-саноат миқёсида синовдан ўтказиш;

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида «Муборакнефтегаз» МЧЖ га қарашли «Ўртабулоқ-Самонтепа» нефть конининг қатлам сувларидан фойдаланилган.

**Тадқиқот предмети** сифатида темир (II) ва (III) ионларининг кимёвий ва анодли электрокимёвий ўзгариш реакциялари ва уларнинг сульфид-ионлар билан бирикиб эрмайдиган бирикмаларни шаклланиши, сульфид-ионларнинг элементар олтингугуртгача оксидлайдиган электрокаталитик реакциялар, газ саноати қатлам сувлари сууқ-газсимон ҳолати тизимларидаги фазалар юзасида содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш реакция натижасидаги ВСни тўғридан-тўғри нейтралланишидан иборат.

**Тадқиқот усуллари:** атом-абсорбцион усуллар ёрдамида сув намуналарининг элементар кимёвий тахлили, электрокимёвий ўлчашларнинг потенциодинамик ва потенциостатик усуллари (потенциостат ПИ-50-1), редокс-потенциаллар ўлчови (иономер ЭВ-74), материаллар коллоид-кимёвий ва физик-кимёвий хоссаларининг назорат усулларида фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги:**

водород сульфидли сувлардаги сульфид ионларини анодда электрокимёвий ҳосил бўлган  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ионлари билан нейтраллаш учун уларни  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ионлари билан эрмайдиган темир сульфиди чўкмасига боғлаш орқали тўлиқ ажралиши аниқланган;

илк бор тошкўмир асосида тайёрланган углеродли катализаторда ҳаво кислороди билан водород сульфидини сууқ фазада гетероген оксидланиши аниқланган;

фаоллаштирилган Шарғун тошкўмирини ҳаво кислороди билан водород сульфидини оксидланиш жараёнининг катализатори сифатида қўлланилиши аниқланган;

илк бор электролиз ва катализаторда оксидлаш орқали сувдаги водород сульфидини 100% нейтраллашнинг икки босқичли электр

энергиясидан фойдаланмасдан катализаторнинг моддий ва энергия жиҳатидан самарали қайта тикланишини таъминлайдиган технология ишлаб чиқилган;

табiiй газни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш блокларида метилдиэтанолламинни рефлюксдан ажратиб, материалнинг сарфланишини камайиши аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

сувни водород сульфидидан тозалаш қурилмаларининг конструкциялари ишлаб чиқилган;

қатлам сувларда ҳаво кислороди билан водород сульфидини каталитик оксидлаш технологияси ишлаб чиқилган;

сувда водород сульфидини нейтраллашнинг электролиз технологияси ишлаб чиқилган;

табiiй газни олтингугурт бирикмаларидан тозалаш блокларида флегмаданметилдиэтанолламин(МДЭА) ажратиш усули ишлаб чиқилган;

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** диссертация лаборатория шароитида тадқиқотлар жараёнида ўтказилган замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллар, ҳамда ишланмаларнинг саноат-тажриба миқёсидаги жараёндан олинган натижалар билан характерланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти сульфид-ионлар электрокимёвий нейтраллаш жараёнлари ва катализаторда қайта тикланадиган ҳаво кислороди таъсирида уларнинг оксидланиш қонуниятлари ва ўзига хослигини аниқланганлиги билан изоҳланади. ВС электролизли ва каталитик нейтраллаштиришда ҳажмли-ғовак электродлардан фойдаланиш мумкинлигига асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти темир сульфиди ва олтингугурт олиш орқали анодда мужассамлашган темир ионлари (II) ёрдамида ВСни нейтраллаш, ҳамда кўмир-катализаторда ВСни каталитик нейтраллаш усуларини яратилганлиги билан изоҳланади. “Муборак ГҚИЗ” МЧЖ да табiiй газни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш блокларидаги флегмадан МДЭАни ажратиш усули ҳамда газ, газоконденсат ва сувни учфазали ажратиш қурилмаси ва усули ишлаб чиқишга ҳизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.**

Газ қазиб чиқариш ва қайта ишлашдан чиқадиган нордон ва қатлам сувларини водород сульфидидан тозалаш технологиясини яратиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

анодда генерацияланган  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ионлар ёрдамида ВСни нейтраллаш усули «Муборак ГҚИЗ» МЧЖда амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2020 йил 2 апрелдаги 03/17-5/26-254-сон маълумотномаси). Натижада, сульфид ионларни  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ионлар ёрдамида сувда эримайдиган темир сульфид ҳолатига бириктириш усули йўли билан уни 100% гача чиқариб юбориш имконини берган;

кўмир-катализатор юзасида ҳаво кислороди ёрдамида ВСни

электрокаталитик оксидлаш орқали ВСни нейтраллаш усули «Муборак ГҚИЗ» МЧЖда амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2020 йил 2 апрелдаги 03/17-5/26-254-сон маълумотномаси). Натижада, ВСни 100% чиқариб юборилиши таъминланади, адсорбент-катализатор эса регенерацияланади, бунда унинг самарадорлиги 10 карра қайта фойдаланиш имконини берган;

табiiй газни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш блокларидаги флегмадан МДЭАни ажратиб олиш усули «Муборак ГҚИЗ» МЧЖда амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2020 йил 2 апрелдаги 03/17-5/26-254-сон маълумотномаси). Натижада технологияларни жорий қилиш ҳисобидан бир йилда юқори самарадорликка эришиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Ушбу ишнинг натижалари 2 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокама қилинган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация натижалари бўйича жами 8 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий журналларда 3 мақола, жумладан, 2 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация иши кириш, тўртта тажриба қисмлари, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 121 бетни ташкил этади.

## **ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Техноген ва табiiй мухитлардаги водород сульфид, уни нейтраллаш усуллариининг тахлили”** деб номланган биринчи бобида сувлардаги ВСни нейтраллаштириш ва утилизация қилиш муаммосини ҳал қилишга қаратилган аввал бажарилган назарий ва амалий ёндашувлар келтирилган. Тадқиқот мавзуси бўйича адабиётларнинг критик тахлили асосида ишнинг мақсади ва вазифалари шакллантирилган.

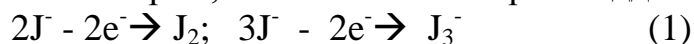
Диссертациянинг **“Сульфид-ионларни нейтраллашни амалга ошириш усуллари ва натижаларни назорат қилиш қурилмалари”** деб номланган иккинчи боби тадқиқотни ташкил қилишга бағишланган. Тадқиқот объекти сифатида Муборак қазилма-конининг водород сульфид-тутувчи қатламли сувлари, гетерогенли тизимдаги ВСни анодли ва электрокаталитик оксидланиш реакциялари, ҳаво кислороди ёрдамида



ВСни оксидлаш реакциясининг катализатори сифатида шарғун тош-кўмири танланган. Сульфид-ионларни нейтраллаш ва экстракция қилиш усуллари ишлаб чиқиш ва синовдан ўтказиш учун қурилма ва жихозлар таклиф этилган. Кимёвий таҳлил усуллари, электрокимёвий ўлчашлар тавсифланган. Буларнинг асосида ВСни электрокаталитик оксидлашда Fe(II) ва Fe(III) ионларини генерация қилиш усуллари ишлаб чиқилган. ВСни нейтраллаш технологик қурилмалари яратилган.

Диссертациянинг “Суюқ фазаларда ВСни нейтраллаш усуллари ишлаб чиқиш” деб номланган 3 бобда тадқиқот босқичларининг натижалари келтирилган. *Пиролюзит реагентли технология.* Сульфид-ионларни оксидловчи самарали оксидловчи-реагент таклиф этилган: марганец диоксиди (пиролюзит). ВСни оксидлаш учун ундан самарали фойдаланиш шароитлари сифатида уни майдалаш ва муҳитни ишқорлаштириш усуллари хизмат қилди.

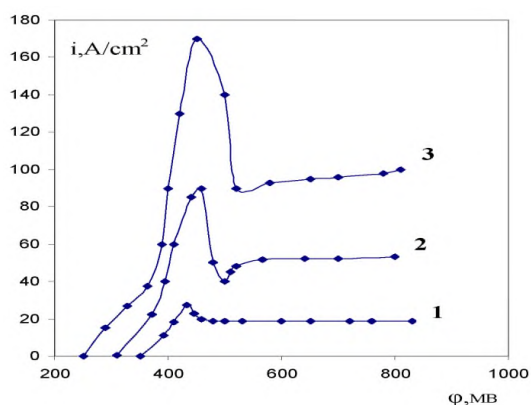
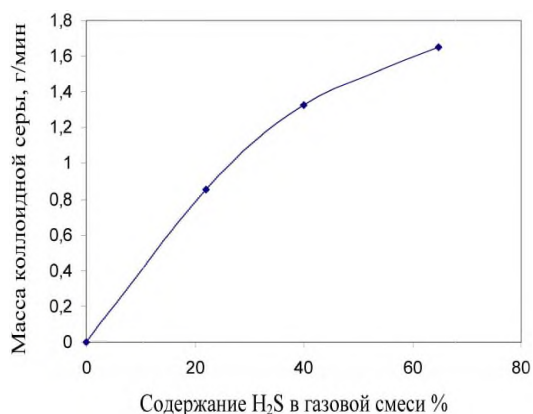
*Доимий ток оқимида йодидли электролиз технологияси.* Ер ости сувлари учун хос бўлган, йодид-ионли эритмада сульфид-ионларини нейтраллаштириш шароитлари ўрганилган: кўмирли электродда анодли кутбланиш натижасида йодид-ион ВСни олтингугуртгача оксидлаб берувчи элементар йодгача оксидланади. Газ саноати қатлам сувларининг таркиби, г/л: Cl<sup>-</sup> 400, Br<sup>-</sup> 0,7, J<sup>-</sup> 0,04. Уларнинг Redox-потенциаллари (E°) қуйидагича, В: E° Cl<sub>2</sub>/2Cl<sup>-</sup> (2,8М): 1,360; E° Br<sub>2</sub>/2Br<sup>-</sup> (конц 0,006М): 1.065 В; E° J<sub>2</sub>/2J<sup>-</sup> (конц 0,0003): 0,535 В. Уларнинг кучланишдаги кетма-кетлигига мос равишда, Улар қуйидаги кетма-кетликда ўзаро таъсирлашади: аввал – элементар йод, кейин – бром, кейинчалик – хлор. Анодда:



эритма хажмида эса:



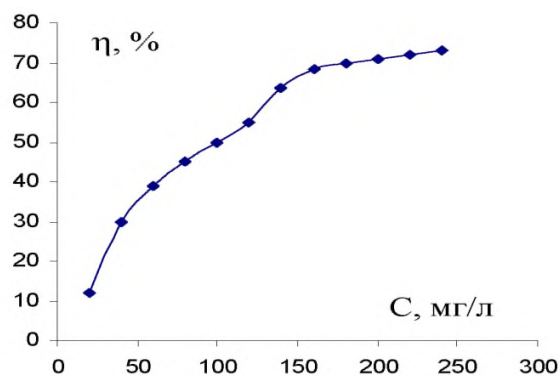
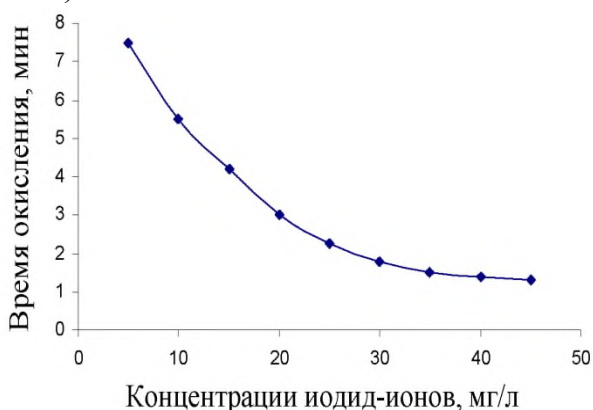
1-расмда ушбу шароитларда, ВС редокс-реакциясининг маҳсулоти бўлмиш, олтингугурт концентрациясининг газ таркибидаги концентрациясига боғлиқлиги келтирилган. 2-расмда йодид-ионлар оксидланишининг потенциостатик i-ф эгри чизиклари келтирилган. Бу боғлиқликдан келиб чиқадики, КJ концентрациясини 1 дан 3 ва 10% гача ошиши билан ток ҳам ошиб борган, маҳсулот бўлмиш уч-йодли комплекс таркибидаги йод эса ток максимуми ва реакциядаги анодли ўта кучланишга олиб келган (1). Токнинг охири пасайиши йод томонидан графитни пассивлаштириш билан боғлиқдир.



**1-расм. КJ эритмаси билан реакцияга киришгандан сўнг коллоидли олтигугурт таркибдаги ВС боғлиқлиги.**

**2-расм. Јионлар оксидланишининг кутбланиш эгри чизиклари. 1, 2, 3 – мос равишда 1-, 5-, и 10 %-ли КJ эритмалари.**

*Реверс токдаги йодидли технология.* ПИ-50-1 потенциостатда, тўғрибурчакли импульс шаклидаги реверс токи режимида, қатлам сувида, йодид-ионларнинг оптимал концентрацияси аниқланган: 5–40 мг/л (3-расм).



**3-расм. Эритманинг рН кўрсаткичи 6 бўлганида, ВС оксидланишининг йодид-ионлар концентрациясига боғлиқлиги.**

**4-расм. Эритманинг рН кўрсаткичи 6, реверсли токда, ВС оксидланишининг йодид-ионлар концентрациясига боғлиқлиги.**

1-жадвал

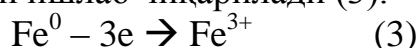
**0,2 А/см<sup>2</sup> ток зичлигида графитли электродларнинг емирилиши**

Ток шакли	Электролиз вақти, соат	Эритма харорати, °С	Графит электродининг оғирлиги, гр	
			Бошланғич	Йўқотишлар
Реверсив	1	18-40	40	0,097
Доимий				0,172

Ток бўйича унум (η)сульфид-ионларнинг концентрациясига боғлиқ бўлган: уларнинг унуми камайиши билан η қиймати ҳам камайган (4-расм). Реверсли режим стационардан авзалроқдир (1-жадвал).

*Темир(II)-ионлари генерациясининг электролизли технологияси.*

Сульфид-ионларни сувда эримайдиган темир сульфидигача боғлайдиган самарали агент бу Fe(II) ионлари бўлиб, улар куйидаги реакция бўйича темир аноди томонидан ишлаб чиқарилади (3):



Кислород мавжуд бўлган шароитда улар Fe(III)-ионларгача оксидланадилар. BC Fe(II) ва Fe(III) –ионлари билан реакцияга киришганида куйидаги (4) ва (5) реакциялар боради:



Бу реакция қайтмас реакция бўлиб, темир сульфидининг сувда кам эрувчанлиги билан боғлиқдир. (4) ва (5) реакциялар солиштирилганда, шуни кўришимиз мумкинки, Fe(III)-ионларининг 2та эквиваленти олтингугуртнинг 3 та эквивалентини боғлайди, Fe(II) эса – иккитани, ва бу нисбатан самарасиздир. Шу сабабли Fe(II)-ионларини Fe(III) гача қўшимча оксидлаш мақсадга мувофиқдир.

Fe(II)-ионларини ишлаб чиқарувчи темирли аноднинг сарфини камайтириш темир қириндисини киритиш мақсадга мувофиқдир.

*Токнинг зичлиги.* Қатлам сувининг рН кўрсаткичи – 7: BC концентрацияси 110 мг/л; минерализация даражаси 97,9 г/л; қаттиқлиги 440 мг-экв/л бўлганида ток зичлигининг ошиши билан жараён тезлашган. BC дан тозалаш жараёнини электродлар кутбларнинг ўзгартирилиши билан амалга оширилган: чўкма ажралган (2-жадвал).

*Сув оқимининг тезлиги.* Оқимни танлаш қатлам сувидаги BC миқдорига боғлиқ бўлди (3-жадвал).

2-жадвал

**BC нейтралланишининг ток зичлигига боғлиқлиги  
(бошланғич BC 120 мг/л)**

Ток зичлиги, А/см <sup>2</sup>	Сув оқимининг тезлиги, л /соат	Кучланиш, Вольт	BCнинг қолдиқ концентрацияси, мг/л
0,04	14,8	3,1	6,2
0,09	28,2	8,7	мавжуд эмас
0,09	20,2	-	жуда кам
0,36	20,1	11,6	мавжуд эмас

3-жадвал

**BC нейтралланишининг сув оқим тезлигига боғлиқлиги  
(бошланғич BC 120 мг/л)**

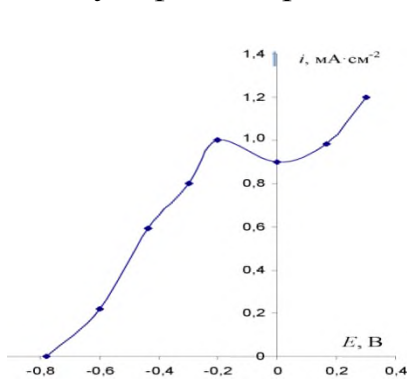
Ток зичлиги, А/см <sup>2</sup>	Кучланиш, Вольт	Сув оқимининг тезлиги, л /соат	BCнинг қолдиқ концентрацияси, мг/л
0,18	9,5	26,0	мавжуд эмас
		29,6	жуда кам
		30,0	3,0

*Электродлараро масофани танлаш.* Бу параметрнинг камайиши

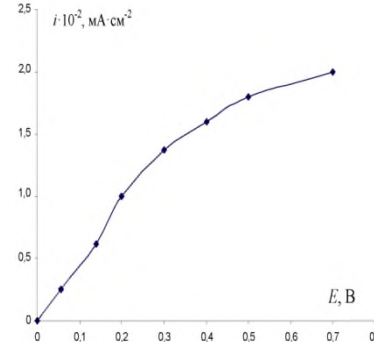
электродли реакция ўта кучланишининг ва электроэнергия сарфининг камайишига олиб келган. 60 мм лик масофа тавсия этилган.

“Муборак ГҚИЗ” МЧЖ учун мўлжалланган, унумдорлиги суткасига 90 м<sup>3</sup> бўлган бирламчи қурилманинг хисоб-китоби амалга оширилган: 1 соатда сув сарфи 3750 литрни ташкил қилган; ВСни нейтраллаштириш учун анодларнинг юзаси 1,2 м<sup>2</sup>; электролизернинг ўлчами: ваннанинг ишчи ҳажми 0,23 м<sup>3</sup>; токнинг зичлиги  $i_s, 0,2 \text{ A/cm}^2$ , ток 2160 А; кучланиш  $V - 10 \text{ В}$ , вақт ( $\tau$ ) 1 соат бўлганда қурилманинг қуввати  $W = J \cdot V \cdot \tau = 2160 \text{ A} \cdot 10 \text{ В} \cdot 1 \text{ ч} = 21,6 \text{ кВт}$  ни ташкил қилди. Темир сарфи 1,1 кг. Чиқишда сувдаги ВС миқдори 0 дан 8 мг/л ни ташкил қилган.

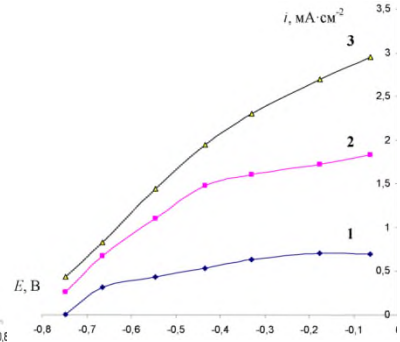
Сувдаги ВСни тўғридан-тўғри оксидлаш технологияси. ВСнинг оксидланиш реакцияси ва мис, кўрғошин ва шишауглеродда (ШУГ) кислородни қайта тиклаш реакцияларининг потенциодинамик  $i-E$  эгри чизиқларининг солиштирилган (5,6-расмлар). Углерод ва кўрғошиннинг потенциали мисниқига нисбатан 0,2 В га мусбатроқ; углеродда ВСни оксидланишга сарфланадиган ток миқдори эса минималдир. Ени ижобий томонга 200 мВ га кўчирилиши жараённинг тезлигига таъсир қилмади (Рb дан ташқари), ва буни ВСни оксидланиши кўрсатқмоқда. Си нинг потенциали нисбатан салбий: -0,8 В, анодли ток эса, графит ва кўрғошиндагига нисбатан бир хилўта кучланишда юқорирокдир. Бу, нафақат ВСни оксидланиши, балки миснинг ҳам оксидланиши билан ҳам боғлиқдир. -0,2 В дан юқорироқ бўлган потенциалда мис оксидланган ва мис сульфиди ажралиб чиққан.



**5-расм.** Бошланғич концентрацияси 35 мг/л, 20 °С, рН 6,5 бўлганда Си да ВС оксидланишининг  $i-E$  эгри чизиқлари.



**6-расм.** Бошланғич концентрацияси 35 мг/л, 20 °С, рН 6,5 бўлганда углеродда ВС оксидланишининг  $i-E$  эгри чизиқлари.



**7-расм.** Бошланғич концентрацияси 35 мг/л,  $t^{\circ}\text{C}$ : 1 - 20; 2 - 50; 3 - 80, рН 6,5 бўлганда Си да ВС оксидланишининг  $i-E$  эгри чизиқлари.

ВС концентрациясининг таъсири. Ўта кучланишнинг паст кўрсаткичларида (-0,8 ÷ -0,6 В) ВС ва миснинг оксидланиши қайд этилган (5-расм). ВСнинг юқори концентрацияларида (50 мг/л дан юқорироқ) ВС оксидланишининг диффузион назоратли давомли қисми қайд этилган.

ВС эритмаси ҳароратининг роли мисли анодда, рН мухити 6,5; ВС концентрацияси 256 мг/л да ўрганилган (7-расм). Ҳарорат ошиши билан унга пропорционал равишда занжирдаги ток ҳам ошиб борган ва охирида

токнинг чиқиши 100% ни ташкил қилган. Ягона электрохимёвий реакция бу ВСнинг оксидланишидир.

*Мухит рН ининг роли.* Эритмадаги водород сульфид шаклларининг нисбати рН кўрсаткичига боғлиқ. Аммо рН кўрсаткичи ВСнинг оксидланиш тезлигига кам таъсир қилган.

*Водород сульфиднинг кислород билан электрокаталитик оксидланиши.* Қатлам сувларидаги водород сульфидни кислород билан оксидланиши қуйидаги реакция бўйича боради:

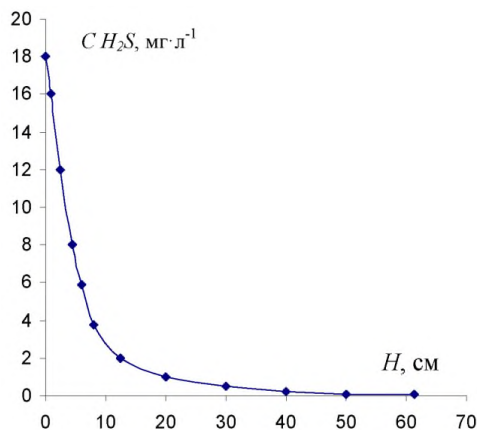


Реакциянинг суммар тенгламасига кўра 1 мг водород сульфиднинг оксидланишига 0,33 мг кислород тенг келади. Қурилмага Ўзбекистон Республикаси Бойсун ва Шўртан қазилма-кони тош-кўмирдан олинган катализатор ўрнатилган.

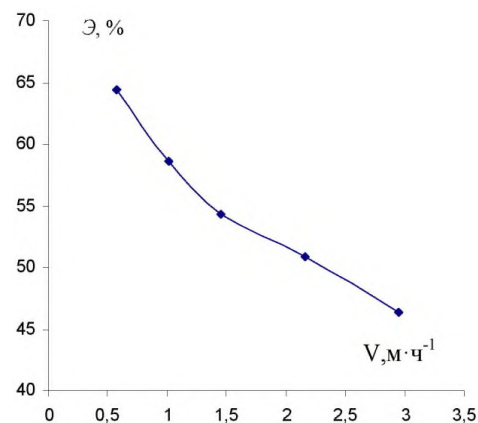
*Водород сульфид оксидланиш жараёнини оптималлаштириш.* Силлиқ Си-электродларда водород сульфидини анодли оксидлаш рентабелли эмас, чунки токнинг зичлиги паст. Ечим – ҳажмли-ғовак электродлардан фойдаланиш. Уларда, юзанинг катталиги ва ҳажмли ўтиш сабабли, катта оксидлаш токига эришиш мумкин. Электрўтказувчи углеродли материаллар жуда самаралидир. Уларнинг ёрдамида электр токига уламасдан водород сульфидни оксидлаш мумкин (электрохимёвий катализ). Бунда қаттиқ жисм оксидловчи (Ох:  $\text{O}_2$ ) ва қайта тикланувчи (Red: ВС) билан контактга киришиб Red- ёки Ох-бирикмалар кўп бўлган микрохудудчаларни шакллантиради. Бу ходисада қисқа уланган микрогальваник элементлар пайдо бўлади ( $\frac{1}{2}\text{O}_2 + e \rightarrow \text{OH}^-$  кислородэлектроди  $\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{OH}^-$ ) ва натижада водород сульфид оксидланади.

*Кўмир қалинлигини сувни водород сульфиддан тозалаш даражасига таъсирини каталитик юклаш орқали сульфидли эритманинг ўтиш миқдорига қараб ўргандик* (8-расм). Кўмир қалинлиги 40 см бўлганидан бошлаб эритмадаги ВС аниқланмаган.

*Филтрлаш тезлигини сувни водород сульфиддан тозалаш даражасига таъсири.* Ўрганиш давомида аниқланишича, филтрлаш тезлиги ошиши билан тозалаш даражаси камайиб боради (9-расм).



8-расм. Кўмир қалинлигининг 20°C



9-расм. Филтрашнинг ҳар хил

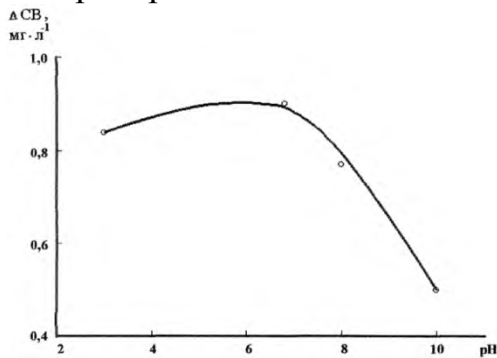
хароратли филтратдаги водород сульфид концентрациясига таъсири.

тезликларида эритмани водород сульфиддан тозалаш самарадорлиги

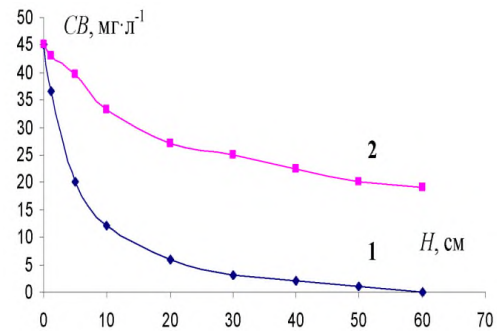
Эритманинг ҳарорати ва рН кўрсаткичининг таъсири (10-расм). Келтирилгандек, эритманинг рН интервали 3,5 – 10,0 бўлганида водород сульфиднинг қолдик концентрацияси экстремал характерга эга бўлиб, рН кўрсаткичининг максимуми 7 да бўлди. Бу реакция кислотали-ишқорий маҳсулотларнинг мавжудлиги билан боғлиқдир:



Кислотали ва ишқорий мухитларда сувни ВСдан тозалаш самарадорлиги пасайган.

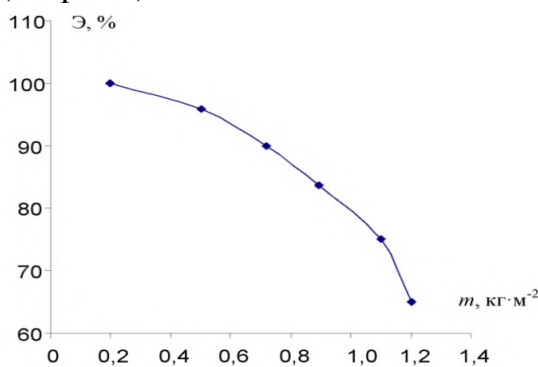


10-расм. Эритмадаги водород сульфид концентрацияси пасайишининг рН кўрсаткичига боғлиқлиги.

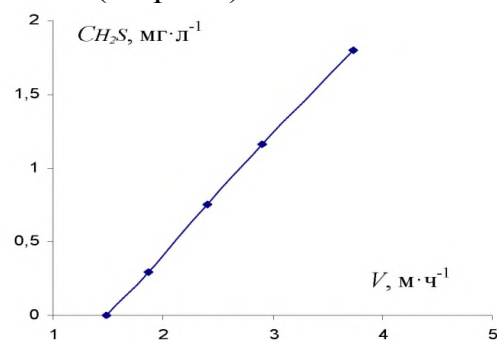


11-расм. Эритмадаги водород сульфид қолдик концентрациясининг юклаш баландлигига (ҳажмига) боғлиқлиги. Сувнинг ҳарорати, °С: 1 - 25; 2 - 8.

Ҳароратнинг сувни ВСдан тозалашга таъсири. Ҳарорат 8 дан 15°C гача оширилганда ВСнинг оксидланиш тезлиги 2 баробаргача ошиб борган (11-расм). Оқимнинг оптимал тезлиги - 12 л/м. (12 расм).



12-расм. Олтингугуртдан тозалашда кўмир қайта тикланишининг самарадорлиги (m)



13-расм. Филтрлаш тезлигининг C<sub>CB</sub> га боғлиқлиги. Юкламанинг қалинлиги 45 см.

Диссертациянинг «Ўзбекнефтегаз» АЖ корхоналарида ВСни ва бирга борувчи жараёнларни нейтраллаш услубларини ишлаб чиқиш, синаш ва жорий қилиш»деб номланган 4-бобда сувларни ВСдан ва унга ҳамроҳ жараёнлардан тўлиқ тозалаш технологиясини яратишнинг илмий-

технологик асослари баён этилган.

Қатлам сувида ВСни нейтраллашнинг электрокаталитик усули асосланган (3-бобга қаранг). Бу усул сувни филтрлаш тезлиги 1 м/соат дан ошмаган ва филтрланувчи қатлам 40-60 см баландликда ушлаб турилганда, бостириб юклаш режимида, катталиги 2-3 мм бўлган шўртон тош-кўмири юзасидаги ҳаво кислороди билан водород сульфид оксидланишининг юқори самарадорлигидан келиб чиқади. Бу хусусиятлар физик-кимёвий хоссалари (ҳарорат, ВС концентрацияси, рН) доимий бўлган водород сульфидли сувлар учун ўрнатилган.

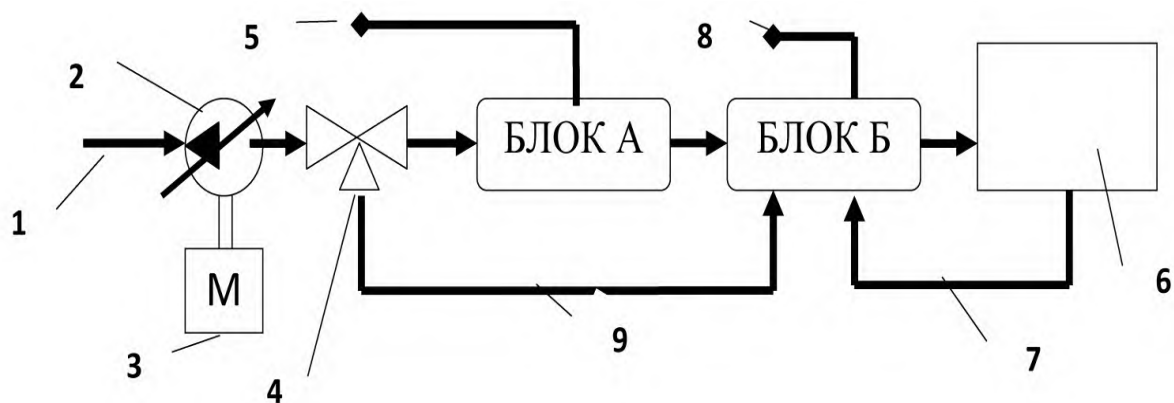
ВСнинг оксидланиши кўйидаги шароитларга амал қилинганда самарали ўтади: кўмир-катализаторнинг ғовақларида гетерофазли тизимни шакллантирувчи суюқ-газсимон (кислород ёки ҳаво) бўшлиқлар кўп бўлганида. Бунга ғовақ жисм орқали юқоридан пастга томон ҳавога тўйинган сульфидли эритма оқиб ўтганда эришилади. ВС оксидланишида заррачаларнинг ўлчами катта роль ўйнайди: уларнинг ўлчами оптимал бўлиши лозим (2-3 мм).

Кўмирда ВС оксидланиш электрокимёвий механизмининг шароитлари:

- кўмирнинг юзасига эквипотенциал бўлган Редокс-жараёнларнинг юқори токи;
- эритма ва катализаторнинг паст электр қаршилиги;
- катализаторнинг юзасига ВСли эритма ва ҳаво кислородининг ўтиши;
- катализатор юзасининг сув билан яхши намланиши.

*ВС каталитик оксидланишининг технологик схемалари.* 3-бобда келтирилган тадқиқот натижаларига кўра, сувдан ВСни ажратиб олиш кўмир юкламасининг юзасига “ёмғирлатиш” усули билан киритиладиган ВСли эритмани кислородли каталитик оксидлаш, ҳамда турли электродларда электрокимёвий оксидлаш усуллари ёрдамида ажратиб олиш мумкин. Электрокаталитик жараёнда ВСнинг йўқотилиши, ВС ва кислородли локал гальваник жуфтлик таъсиридаги электрокимёвий оксидланиш натижасида амалга ошади.

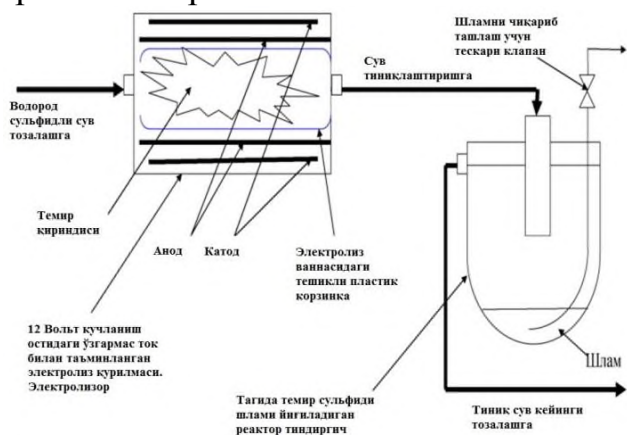
*Жараённинг блок-схемаси.* Блок-схемани ишлаб чиқишда, бир неча ёндошувларга асосланган, сувларни ВС дан тозалаш муаммосининг комплекс ечими ҳақидаги маълумотлардан фойдаландик. Шахсий тадқиқотларнинг натижаларига асосланган технология зарурлиги аён бўлди.



14-расм. Усулни тадбиқ қилиш схемаси. *Белгилар:* 1 – ВС дан тозалашга келадиган сув; 2 – бошқариладиган сув насоси; 3 – электромашинали узатма; 4 – уч йўлакли жўмак; 5 – шламийғичга йўналтирилган водород сульфид; 6 – атмосфера остидаги тоза сув баки; 7 – катализаторлар колоннасини регенерация қилиш учун реверс йўналтирилган тоза сув; 8 – элементар олтингугурт шлами; 9 – сувни ВС дан тозалаш учун А блокни айланиб ўтиб Б блокга йўналтирувчи қўшимча узатгич (ВС концентрацияси 50 мг/дм<sup>3</sup> дан кичик бўлган сувлар учун).

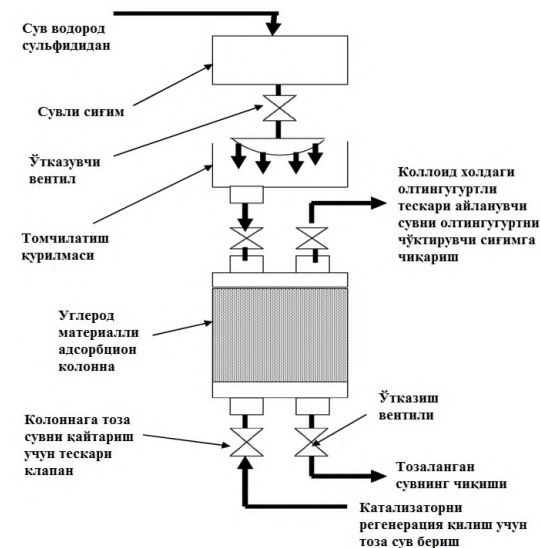
Юқорида баён этилганларни инобатга олдган ҳолда, “моноблочные схема”дан воз кечиш мақсадга мувофиқ бўлиб, жараёнларни 2 “блок”ка бўлиш таклиф этилди (14-расм): а) хомаки (дағал) тозалаш А блоки – ВС концентрацияси 50 мг/дм<sup>3</sup> дан катта бўлган сувлар учун; б) нозик тозалаш Б блоки - ВС концентрацияси 50 мг/дм<sup>3</sup> дан кичик бўлган сувлар учун.

Келтирилган блоклар биргаликда ҳам (кетма-кет А-Б), алохида-алохида ҳам (фақат А блок, ёки А блокни айланиб ўтиб фақат Б блок) ишлашлари мумкин. Бундан ташқари, прототип билан солиштирилганда, ҳар бир блокнинг ичида содир бўладиган операциялар соддалаштирилган, унумдорлиги оширилган ва асбоб-ускуналарга кетадиган ҳаражатлар арзонлаштирилган.



15-расм. А блокда сувни ВС дан электролизли тозалаш қурилмаси.

*Қурилманинг ишлаш принципи* (16-расм). Умумлаштирувчи колоннадан чиқадиган оқова сув насос ёрдамида, таркибидаги механик қўшимчалардан тозалаш учун, қумли фильтр орқали пастдан тепага қараб



16-расм. Б блокда сувни ВС дан каталитик тозалаш қурилмаси.



ўтказилади. Фильтрлашнинг тезлиги – 5-6 м/соатгача. Бирлаштирувчи қувурлар - полиэтилен ёки винипластдан. Фильтрланувчи сульфидли сув “ёмғирлатиш” усулида кўмирли адсорбцион колоннага келиб тушади.

Технологик параметрлар: фильтрланиш тезлиги – 1,0 м/соат, каталитик қатламнинг баландлиги - 0,5-1,0 м, фильтрлаш цикли – 48 соат.

Қурилманинг махсус идишлари (ёмғирлатгич ва колонна) вертикал равишда устма-уст ўрнатилган (16-расм). Колонка 50 см баландликда кўмир билан тўлдирилган. Тоза сув идиши колонка остида жойлашади ва 20 литр ҳажмга эга. Қурилма шкаф шаклида тузилган бўлиб, унинг ичида таркибий қисмлари жойлаштирилган.

Каталитик загрузка сифатида, йириклиги 2-3 мм бўлган, Ts 17088447-02: 2017 «Кўмирли (углеродли) адсорбентлар» талабларига мос бойсун (ёки шўртон) кўмиридан фойдаланиш мумкин.

Фильтрланиш тезлиги – 1 м/соат, циклнинг давомийлиги – 24 соат талаблар кўйилган эди. Қурилма узлуксиз 30 кун давомида ишлаган. Ҳар бир циклнинг охирида кўмир 8 дақиқа давомида 13-16 л/с·м<sup>2</sup> ҳажмли тезликда реверс оқимли сув ёрдамида ювилган. *Эксплуатациянинг* танланган режимида сувни ВСдан тозалашнинг юқори самарадорлиги кўрсатилган. Юкланма устидаги тозаланадиган сувнинг юзасида коллоид олтингугуртдан иборат 10 см баландликдаги кўпик ҳосил бўлганини кузатдик. Бу ҳолат оксидловчи фильтр конструкциясида инобатга олинди.

Шундай қилиб, сувни ВСдан тозалаш учун таклиф этилаётган усулнинг асосий принциплари қуйидагилар:

- каталитик загрузка сифатида, йириклиги 2-3 мм бўлган, Ts 17088447-02: 2017 талабларига мос келадиган кўмир тавсия этилади;
- кўмир юкламасининг қатлам қалинлиги, ВСнинг концентрацияси 10 мг/л бўлганида – 0,5 м, концентрация 10 мг/л дан юқори бўлса – 1, м;
- фильтрланиш тезлиги, ВСнинг концентрацияси 10-20 мг/л бўлганида – 1,0 м/соат, концентрация 20 мг/л дан юқори бўлса – 1,0 м/соатдан камроқ;
- юкланган каталитик кўмир регенерациясини олтингугурт сиғими 0.5 кг/м<sup>2</sup> га етганида ўтказиш лозим;
- юкланган каталитик кўмир регенерациясини ВСдан тозаланган сув ёки сув-ҳаволи оқим орқали амалга ошириш мумкин.

Тадқиқот натижалари шуни кўрсатдики, кўмирга ёмғирлатиш режимида, фаол кўмир юзасида ҳаво кислороди ёрдамида ВСни оксидлаш самарадорлиги кўмир заррачаларининг йириклиги, загрузка қатламининг баландлиги ва сувнинг фильтрланиш тезлигига боғлиқдир. Бу хусусиятлар, ўзининг физик-кимёвий хоссалари (ҳарорат, ВС концентрацияси, рН) билан фарқ қилувчи, ВС-тутувчи сувлар учун ўрнатилган.

Технологияни самарали тадбиқ қилишнинг техник натижаси бу – қурилмалар эксплуатациясини соддалаштириш орқали (аналогларга нисбатан) жараённинг самарадорлигини оширишдан иборат: ВС концентрацияси 50 мг/дм<sup>3</sup> гача бўлган ва тозалашга келиб тушадиган сув А

блокни айланиб ўтиб Б блокка келиб тушади. ВС концентрацияси 50 мг/дм<sup>3</sup> дан юқори бўлган тозалашга келиб тушадиган сув кетма-кет А ва Б блоклар орқали ўтади (14-16-расмлар).

Бошқа техник натижа – оқимнинг гидростатик қаршилигининг камайиши, чунки А блокдан ўтадиган сув қаршиликка учрамайди, юклаш эса (Б блок) фақат 2-4 мм ўлчамдаги зарралардан иборат углеродли материалдан иборат. Бу материалда коллоидли гидрооксид ва темир сульфид қавати мавжуд эмас, ва натижада сувни ВСдан тозалаш тезлиги ошади.

Технологиянинг устунлик жихатлари: уни бажариш учун электроэнергия қўйидаги мақсадлар учун сарфланади: а) сув минорасига етказиладиган сувни хайдовчи насоснинг ишлаши учун, кейинчалик у ердан сув ўзи оқади; б) регенерация жараёнида реверс тоза сув учун жуда кам вақт ишлайдиган сув насосининг ишлаши учун (Б блок); темир (II) ионлари анодди генерацияси учун кетадиган паст кучланишдаги доимий ток манбасининг даврий ишига: бу босқич сувдаги ВС концентрацияси 50 мг/дм<sup>3</sup> дан юқори бўлган шароитда зарурдир. Материаллар сарфи – электр токи ва темир қириндиси. Шаклланадиган шламлар: темир сульфиди ва элементар олтингугурт товар нархига эга бўлиб бозорда сотилади. Б блокда ҳаво кислороди ёрдамида сульфид-ионларнинг элементар олтингугуртгача каталитик оксидлаш амалга оширилади.

*«Муборакнефтегаз» МЧЖ ва «Муборак ГПЗ» корхоналаридаги синовлар*

Муборак шахри “Ўртабулок” қазилма-кони қатлам сувлари водород сульфидини нейтраллаштириш бўйича ишлаб чиқилган 2-та усулнинг №1-сонли лаборатория-тажриба синови 07.06.2017 йилда ЎЗР ФА УНКИ ва «Муборакнефтегаз» МЧЖ комиссия вакиллари томонидан ўтказилган. Синовни ўтказиш таркиби:

1) МКЛ да иккита лаборатория қурилмаси тайёрланди ва йиғилди: а) водород сульфидни анодди-генерацияланган  $Fe^{2+}$  \  $Fe^{3+}$  - ионлар билан электролизли нейтраллаштириш; б) фаоллаштирилган кўмирнинг юзасида ҳаво кислороди ёрдамида ВСни элементар олтингугуртгача электрокаталитик оксидлаш.

2) Водород сульфид-тутувчи 5 литр қатлам суви намунаси олинди ва МКЛга етказилди. Олдин бу сувнинг намунаси Геология ва минерал ресурслар Давлат қўмитаси қошидаги Гидрохимёвийлаборатория ДК ИИЧМ да таҳлил қилинган: ВС микдори 115 мг/л.

3) “Ўртабулок” қазилма-кони қатлам сувлари водород сульфидини нейтраллаштириш бўйича икки босқичли технологиянинг синовлар намойиши ўтказилган.

Моделли қурилманинг (а) биринчи босқичида сув пўлат электродлар ёрдамида электролиз қилинди, ва бунда доимий ток манбасининг кучланиши 12 В, электролиз вақти 5 дақиқа. Икки валентли темир ионлари томонидан сульфид ионларни боғлаш усули ёрдамида ВСни нейтраллаштириб сувда қийин эрийдиган темир сульфиди бирикмасига айлантириш жараёнини тўлиқ амалга ошганлиги кадмий ацетат

эритмасининг сифат реакцияси билан аниқланди. ВСни электролизли нейтраллаштиришнинг натижаси – ижобий: сув намунасида ВС аниқланмади.

Модулли қурилманинг иккинчи босқичида (б) кўмир-катализаторнинг юзасида ҳаво кислороди ёрдамида ВСни элементар олтингургуртгача электрокаталитик оксидланди. Юқорида келтирилган сувнинг 0,2 литрлик намунаси ҳар бири 100 мл ҳажмга эга 2 колонкадан ўтказилди. Кўмиркатализаторини юклашнинг баландлиги ҳар бирида 25 см, оқимнинг тезлиги 1 м/соат. ВСни электрокаталитик нейтраллаштиришнинг натижаси – ижобий: сув намунасида ВС аниқланмади.

“Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖ катлам сувлари водород сульфидини нейтраллаштириш бўйича ишлаб чиқилган 2-та усулнинг №2-сонли лаборатория-тажриба синови 2019 йилда мавжуд қурилмада бирламчи регламент бўйича ўтказилган: а) водород сульфидни анод-генерацияланган  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  - ионлар билан электролизли нейтраллаш; б) кўмирнинг юзасида ҳаво кислороди ёрдамида ВСни элементар олтингургуртгача электрокаталитик оксидлаш. ЎзР ФА УНКИ ва корхона комиссия вакиллари томонидан 25.09.2019 йилда далолатнома расмийлаштирилди.

“Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖ 2,4,5,14-цеҳларидаги нордон газлардан алканолламинлар (моно-МЭА, диэтанолламин, метилдиэтанолламин) эритмалари ёрдамида сепараторлар флегмасидан МДЭА ни ТШ 301-02-66-90 бўйича (РФ) ажратиб олиш ва жўнатиш услуги ишлаб чиқилган ва жорий қилинган. Ишлаш принципи қуйидагича. Табиий нордон газ МДЭА эритмасига қарама-қарши оқимда абсорбер орқали ўтади. Абсорбердан чиқиш қисмида иссиқлик алмаштиргичдаги газ қизийди ва эритма регенерацияланади. Иссиқлик алмаштиргичда совуганидан сўнг қайта тикланган МДЭА эритмаси сув билан совутилади ва қайтадан абсорберга узатилади. Эритманинг қайта тикланиши учун иссиқлик, қуруқ сув буғи қиздириши ҳисобидан, рибойлерларда амалга оширилади. Қурилганда нордон газдан сув буғлари ва аминлар буғланади, флегма эса аминни суюлтириш учун циклга қайтиб тушади. Тизимда паст босимли экспанзер мавжуд бўлиб, у ерда МДЭА эриган углеводородлар ва қисман ВС, ва углеводород диоксиди ажралади. Услубни жорий қилиш натижасида десорбентларда йилига 60 тоннагача МДЭАни ажратиб олишга эришилди, иқтисодий самара 168 000 АҚШ долларини ташкил қилди.

6-сонли цеҳдаги нефтни ушловчи қурилмалардаги оқаваларнизарарли газлардан тозалашдауч фазали бўлувчи ишлаб чиқилган. Унда фазаларни газ, углеводород конденсати ва сувга ажратиш жараёни боради. Суткасига 1,2 т гача газоконденсат бўлувчидан йиғувчи идишга ва насос ёрдамида 18-сонли цеҳдаги конденсатни стабилловчи қурилмага юборилади. Суткасига 15 м<sup>3</sup> миқдорида ажратилган газ бўлувчининг юқорисидан 18-сонли цеҳнинг факелига утилизация учун юборилади. Тозаланган сув бўлувчининг қуйи қисмидан оқава сувларни

электролиз ёрдамида тозаловчи қурилмага боради ва қўшимча тозаланади ҳамда адсорбцион фильтрацияланади. Тазаланган сув “Мубарек газни қайта ишлаш заводи” МЧЖ нинг техник эҳтиёжлари учун фойдаланилади (17-расм). Технологияларни жорий қилишдан олинган умумий самара 361000,0 АҚШ долларини (3 млрд.500 млн.сўм) ташкил қилади.



**17-расм. Мубарек ГҚИЗ МЧЖ учун ишлаб чиқилган, сувдан углеводород конденсатини ажратиб берувчи, уч фазали бўлувчи қурилмасининг схемаси.**

## ХУЛОСА

1. Қатлам сувларида водород сульфидни нейтраллашнинг усуллари синаб кўрилди: биринчи – реагентли: водород сульфидни пиролюзит (асосан марганец диоксиддан иборат маъданли материал) билан оксидлаш; иккинчи – электрохимий: доимий токдаги йодидли электролиз технологияси, реверсли токдаги йодидли технология, ВСни тўғридан-тўғри оксидлаш технологияси, учинчи – каталитик: водород сульфидни кислород билан электрокаталитик оксидлаш. Темир ионларини анодда генерацияси ва уларни сульфид-ионлар билан бириктириб сувда эримайдиган бирикмани шакллантириш усули, ҳамда ҳаво кислороди ёрдамида сульфид-ионларни электрокаталитик оксидлаш усуллари рентабелли деб тан олинган. Шу билан бирга, водород сульфиддан абсорбцион тозаловчи сепараторларда газдан ажратилган флегмани олиш усули ишлаб чиқилган.

2. Мис, курғошин ва углепластикдан килинган силлик электродларда водород сульфиднинг электрохимий оксидланиш жараёнига таъсир килувчи омиллар ўрганиб чиқилди: ўта кучланиш,

ВСнинг концентрацияси ва эритманинг ҳарорати. Уларнинг ичида энг аҳамиятлиси анодли материалнинг табиатидир, синалганлар ичида эса энг самаралиси углерод-тутувчи материаллардир. Улар ҳажмли-ғовак электродлар сифатида жуда қулай бўлиб, силлиқ электродларга нисбатан уларда ВСнинг оксидланиш тезлиги юқориқдир. Шу билан бирга, улар сульфид-ионларнинг оксидланиш реакциясига нисбатан каталитик фаолликка эга.

3. Суяқ фазали каталитик жараёнда электр ўтказувчанликка эга кўмирнинг юзасида ҳаво кислороди ёрдамида ВСни электрокимёвий оксидлашдаги роли аниқланган. ВСни электрокимёвий оксидлаш ва углерод-тутувчи материалларда кислородни қайта тиклаш бўйича ўтказилган тажрибаларнинг натижаларидан, заррачаларнинг катталиги 2-3 мм ли, Бойсун фаоллаштирилган кўмирида сувларни ВСдан электрокаталитик тозалаш усули таклиф этилган. Сувларни ВСдан тозалаш жараёнининг параметрлари аниқланган.

4. Темир қириндилари анодда эриши ҳисобидан темир (II) ва темир (III) ионларни анодли генерацияси ва сульфид-ионларни боғлаб сувда эримайдиган ҳолатга ўтказиши, ҳамда сульфид-ионларни суяқ фазада каталитик оксидлаш орқали олтингугуртни утилизация қилиш жараёнларидан фойдаланган ҳолда қатлам сувларини тозалаш ресурстежовчи комплекс технологияси ишлаб чиқилди. Ушбу бинар жараённинг блок-схемаси ишлаб чиқилди. Унинг эҳтимолий варианти сифатида, Ts 17088447-02:2017 “Кўмирли (углеродли) адсорбентлар” талабларига жавоб берадиган, йириклиги 2-3 мм бўлган, кўмир кўринишидаги юкланмадан фойдаланиш тавсия этилди. Комплекс технологиянинг синовлари “Мубарекнефтегаз” МЧЖ ва “Ўзбекнефтегаз” АЖ га қарашли “Муборак ГҚИЗ” МЧЖ ларда муваффақиятли ўтказилди.

5. “Муборак ГҚИЗ” МЧЖ табиий газнинг олтингугуртли бирикмалардан тозалаш блокларидаги нордон газни абсорбцион тозалаш сепараторларида ажратиладиган флегмадан МДЭАни ажратиб олиш усули (иктисодий самара 160 минг АҚШ доллари) ҳамда газ, газоконденсат ва сувни учфазали ажратиш усули, қўшимча равишда 432 т газоконденсатни ажратиб олиш билан, ишлаб чиқилган ва тадбиқ қилинган. Технологияларни жорий қилишдан олинган умумий иқтисодий самара йилига 361000,0 АҚШ долларини (3 млрд.500 млн.сўм) ташқил қилади.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 ПО  
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

---

**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**ШАМСИЕВ ШЕРМАТ ДЖУРАКУЛОВИЧ**

**ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ОТ СЕРОВОДОРОДА ПЛАСТОВЫХ И  
КИСЛЫХ ВОД ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗА**

**02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия  
02.00.08 – Химия и технология нефти и газа  
(технические науки)**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**ТАШКЕНТ – 2020**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019.1.PhD/Т978.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме) размещен на веб-страница Научного совета ([www.ionx.uz](http://www.ionx.uz)) и Информационно-образовательном портале «ZİYONET» по адресу ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).)

**Научные руководители:** **Гуро Виталий Павлович**  
доктор химических наук, профессор

**Юсупов Фарход Махкамович**  
доктор технических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Акбаров Хамдам Икрамович**  
доктор химических наук, профессор


**Юнусов Мирахмад Пулатович**  
доктор технических наук, профессор

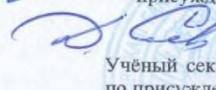
**Ведущая организация:** **Ферганский политехнический институт**

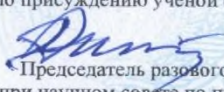
Защита состоится «27» августа 2020 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании разового Научного совета DSc 27.06.2017.К/Т.35.01. при Институте Общей и неорганической химии и Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 1000170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а.Тел.: (99871) 262-56-60, Факс: (99871) 2627990, e-mail: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан (зарегистрирована за №\_\_\_) по адресу: 1000170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60.

Автореферат диссертации разослан 13 августа 2020 г.  
(реестр протокола рассылки №\_\_\_от 13 августа 2020 г.).

  
**Б.С.Закиров**  
Председатель разового научного совета по присуждению учёной степени, д.х.н., проф

  
**Д.С.Салиханова**  
Учёный секретарь разового научного совета по присуждению учёной степени, д.т.н., проф

  
**С.А.Абдурахимов**  
Председатель разового научного семинара при научном совете по присуждению учёной степени, д.т.н., проф

## **ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации на ученую степень PhD)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире ведутся исследования по очистке от сероводорода природных вод. Сероводород содержащее нефтегазовое сырье составляет 25% от его добычи в мире. Природный газ Узбекистана относится к этому типу, необходимость нейтрализации сероводорода в попутных водах промыслов обусловлена токсичностью сероводорода и провоцированием сероводородной коррозии стального оборудования, контактирующего с ним. Из-за этих факторов востребованы способы нейтрализации сероводорода в сырье и водах. Расходы на нее компенсируются попутным продуктом - товарной серой.

На сегодняшний день в мировой практике для снижения риска от угроз экологии и уязвимому по отношению к сероводородной коррозии оборудованию промыслов, проводятся исследования по научным направлениям деструкции и утилизации сероводорода: - ресурсосберегающие реагентные технологии, выводящие сульфидные ионы из системы в форме нерастворимых соединений или окисляющие их до элементарной серы; - способы сорбции и экстракции; - методы каталитического разрушения, окисляющие сероводород газовой и водной фазах до серы; - физические, биологические и электрохимические методы, нейтрализующие сероводород соответствующим способом.

В республике достигнуты определенные теоретические и практические результаты нейтрализации сернистых компонентов природного газа. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан предусмотрены задачи: «подъем промышленности путем перевода ее на качественно новый уровень, к дальнейшей интенсификации производства готовой продукции на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоению выпуска новых видов продукции и технологий»<sup>1</sup>. В этой связи, разработка технологии нейтрализации сульфидов промысловых водах, на основе местного сырья, с утилизацией продуктов, является актуальной.

Данное диссертационное исследование, в определенной степени, служит выполнению задач, предусмотренных в Указах № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах», № УП-5646 от 01.02.2019 «О мерах по коренному совершенствованию системы управления топливно-энергетической отраслью Республики Узбекистан», ПП-3107 от 30.06.2017 г «О мерах по совершенствованию системы управления нефтегазовой отраслью», ПП-2915 от 21.04.2017 г «Правовые основы деятельности инспекции по экологии и защите окружающей среды Республики Узбекистан по контролю за возникновением отходов, их накоплению, хранению, транспортировке, утилизации», а также в других нормативно-правовых

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах»



документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии Республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в республике VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

**Степень изученности проблемы.** Известны химические, физические, биологические, комбинированные методы очистки вод от сероводорода. Обращение к мировому опыту разработок в этой области выявило пути оптимизации процессов нейтрализации сульфид-ионов за счет: 1) генерирования необходимых реагентов непосредственно в реакционной зоне; 2) привлечение в процесс самого доступного окислителя - кислорода воздуха.

Литературный обзор показал, что исследованием нейтрализации сероводорода в промышленных водах занимались зарубежные ученые: Гафиатуллин Р.Р., Фахриев А.М., Богатырев Т.С., Гарифуллин Р.М.(РФ), Сулейманова Э.И. (Азербайджан), Lomig Hamon, Christian Serre, Thomas Devic (США), Yonghou Xiaoa, Shudong Wanga, Yu-Ming Sua, (КНР), Camille Petit, Barbara Mendoza (Франция), а также аналогичные исследования проводились во French Petroleum Institute (Франция), National Renewable Energy Laboratory (США), West Virginia University (США), Азербайджанском НИИ нефти и газа, в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, в Российском государственном университета нефти и газа им. И. М. Губкина.

В Узбекистане внимание проблеме очистки от серы природного газа уделяли: проф. Б.Н.Хамидов, проф. Г.Р.Нарметова, д.т.н. Ш.М. Сайдахмедов и другие. Однако, разработкой комплексной технологии удаления сероводорода из пластовых вод газопромыслов никто ранее не занимался.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по гранту ИЗ-20170921238 «Производство опытной партии импортозамещающего активированного угля из местного сырья для адсорбционной очистки отработанных растворов аминов и сточных вод в «Мубарекского ГПЗ» (2018-2019 гг.); по хозяйственному договору «Опытно-промышленное испытание технологии нейтрализации и извлечения сульфид-ионов из водных сред нефтегазопромыслов».

**Целью исследования** является разработка технологии очистки пластовых и кислых вод при добыче и переработке газа от сероводорода.

**Задачи исследования:**

- выбор подходов к нейтрализации вод и утилизации отходов;
- выявление закономерностей электролизного окисления СВ в водах,
- разработка режимов процесса нейтрализации СВ в воде электролизом,
- выбор анодного материала и способа утилизации отхода;
- разработка процесса электрокаталитического окисления СВ на

поверхности образца углеродного материала из местных каменных углей;  
разработка модельных устройств реализации технологии комплексной переработки вод, содержащих сероводород;  
проведение лабораторно-промышленных испытаний технологии;

**Объектом исследования** является пластовая вода месторождения «Уртабулок-Самонтепа» ООО «Мубарекнефтегаз».

**Предметом исследования** является химические и анодные электрохимические реакции генерирования ионов железа (II) и (III) и связывания ими сульфид-ионов в нерастворимые соединения, электрокаталитические реакции окисления сульфид-ионов до элементной серы, прямой нейтрализации сероводорода в реакциях окисления-восстановления на поверхностях раздела фаз в гетерогенных жидко-газофазных системах пластовых вод газопромыслов.

**Методы исследования.** Элементный химический анализ проб воды методами атомной абсорбции, потенциодинамический, потенциостатический методы электрохимических измерений (потенциостат ПИ-50-1), измерение редокс-потенциалов (иономер ЭВ-74), методы контроля коллоидно-химических и физико-химических свойств материалов.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

установлена возможность нейтрализации сульфид-ионов в сероводородных водах ионами  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , образующимися электрохимически на аноде, связыванием в осадок, в форме нерастворимого сульфида железа;

впервые установлено жидкофазное гетерогенное окисление сероводорода кислородом воздуха на поверхности каменноугольного катализатора;

обнаружено, что каменный уголь месторождения Шаргун, после активирования, пригоден в качестве катализатора процесса окисления сероводорода кислородом воздуха;

впервые разработана двухступенчатая технология, обеспечивающая 100% нейтрализацию сероводорода в воде путем электролиза и окисления на катализаторе, с его материало-, энерго- эффективной регенерацией без затрат электроэнергии,

установлено снижение расхода материала за счет отделения метилдиэтанолamina от флегмы в блоках обессеривания природного газа.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработаны конструкции устройств очистки вод от сероводорода;

разработана и испытана технология каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в пластовых водах;

разработана и испытана технология электролизной нейтрализации сероводорода в воде, ожидаемый экономический эффект USD 170000 в год;

разработан и внедрен способ извлечения МДЭА из флегмы в блоках очистки природного газа от сернистых соединений в ООО «Мубарекский ГПЗ» с экономическим эффектом от извлечения МДЭА USD 168 000 в год.

**Достоверность результатов исследования.** Подтверждается результа-

тами, полученными современными методами физико-химического анализа, проводимого в процессе исследования в лабораторных условиях, а также в процессе опытно-производственных испытаний разработок.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования заключается в выявлении особенностей и закономерностей процессов электрохимической нейтрализации сульфид-ионов и окисления их кислородом воздуха, восстанавливаемом на катализаторе. Обосновано применение объемно-пористых электродов при электролизной и каталитической нейтрализации сероводорода.

Практическая значимость результатов исследования заключается в создании способов нейтрализации сероводорода ионами железа(II), генерированными на аноде, с получением сульфида железа и серы, каталитической нейтрализации сероводорода на угле-катализаторе. Разработаны способы извлечения МДЭА из флегмы в блоках очистки природного газа от сернистых соединений, а также способ и устройство трехфазного разделения газа, газоконденсата и воды в ООО «Мубарекский ГПЗ». Значимость результатов подтверждена данными опытно-промышленных испытаний технологии.

**Внедрение результатов исследования.** На основе полученных научных результатов по разработке технологии очистки пластовых и кислых вод при добыче и переработке газа от сероводорода:

рекомендован к внедрению способ нейтрализации сероводорода анодно генерированными  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  -ионами (Реализовано в ООО «Мубарекский ГПЗ» АО «Узбекнефтегаз», справка № 03/17-5 / 26-254 от 2 апреля 2020 года). В результате, обеспечивается 100%-ное его удаление путем связывания сульфид-ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ -ионами в нерастворимый сульфид железа.

рекомендован к внедрению способ нейтрализации сероводорода электрокаталитическим окислением сероводорода кислородом воздуха на поверхности угля-катализатора (Реализовано в ООО «Мубарекский ГПЗ» АО «Узбекнефтегаз», справка № 03 / 17-5 / 26-254 от 2 апреля 2020 года). В результате, обеспечивается 100 % удаление сероводорода, а адсорбент-катализатор регенерируется, эффективность использования его при этом до 10-раз; расхода материалов и электроэнергии не происходит; элементарная сера с поверхности угля удаляется водой, в противотоке;

внедрен способ извлечения метилдиэтанолamina (МДЭА) из флегмы в блоках очистки природного газа от сернистых соединений (Реализовано в ООО «Мубарекский ГПЗ» АО «Узбекнефтегаз», справка № 03 / 17-5 / 26-254 от 2 апреля 2020 года). В результате, за год удалось добиться высокой эффективности за счет внедрения технологии.

**Апробация результатов исследования.** Положения исследования обсуждены на 5 международных научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По материалам диссертации опубликовано всего 8 научных работ. Из них 3 - научные статьи,

в том числе 2- в республиканских, 1 - в зарубежном журнале, рекомендованном Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 3-х экспериментальных глав, заключения, списка использованной литературы из 133 наименований и 6 приложений. Объем работы – 121 стр. В приложении приведены акты испытаний технологий и внедрения методов нейтрализации сероводорода, способа извлечения МДЭА из флегмы в блоках очистки природного газа от сернистых соединений и рекомендации к внедрению установки трехфазного разделителя в ООО «Мубарекский ГПЗ».

Диссертационная работа выполнена соискателем в лабораториях Химической технологии и Металлургических процессов и материалов Института общей и неорганической химии АН РУз. Испытания способов выполнены в ООО «Мубарекнефтегаз» и ООО «Мубарекский ГПЗ».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задачи, характеризуются объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические данные, приводятся научная и практическая значимость, а также сведения о внедрении результатов исследования.

**В первой главе** диссертации под названием «**Сероводород в техногенной и природной средах, обзор методов его нейтрализации**» приведена ретроспектива подходов к решению проблемы нейтрализации и утилизации сероводорода в водах. Приведен обзор публикаций по теме исследования. Из их критического анализа намечены цель и задачи работы.

**Вторая глава** по теме «**Устройства реализации способов и контроля результатов нейтрализации сульфид-ионов**» посвящена постановке исследования. Объектом исследования выбрана пластовая сероводород (СВ) содержащая вода месторождения Мубарек, реакции анодного и электрокаталитического окисления сероводорода, шаргунский уголь - катализатор реакции окисления сероводорода кислородом воздуха. Предложены устройства для разработки и испытания способов нейтрализации и экстракции сульфид-ионов. Описаны методы химического анализа, электрохимических измерений. На их основе разработаны способы генерирования ионов Fe(II) и Fe(III), электрокаталитического окисления сероводорода. Созданы устройства нейтрализации сероводорода.

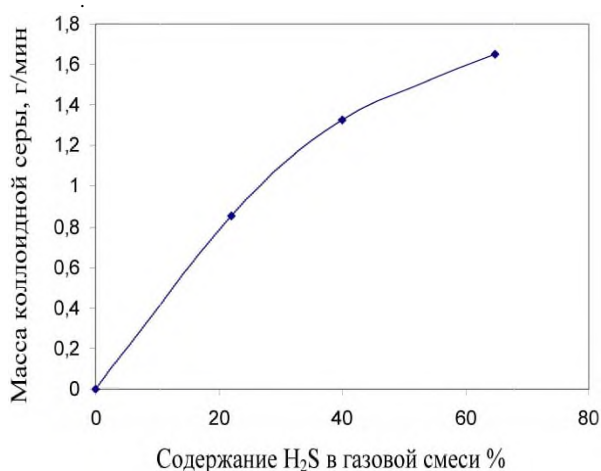
**В Главе 3 «Разработка способов нейтрализации сероводорода в жидких фазах»** изложены результаты этапа исследования.

*Пирролюзитная реагентная технология.* Предложен эффективный окислитель сульфид-ионов: диоксид марганца (пирролюзит). Условиями его применения для окисления СВ стали измельчение и подщелачивание среды. Рост концентрации реагента сокращал время процесса.

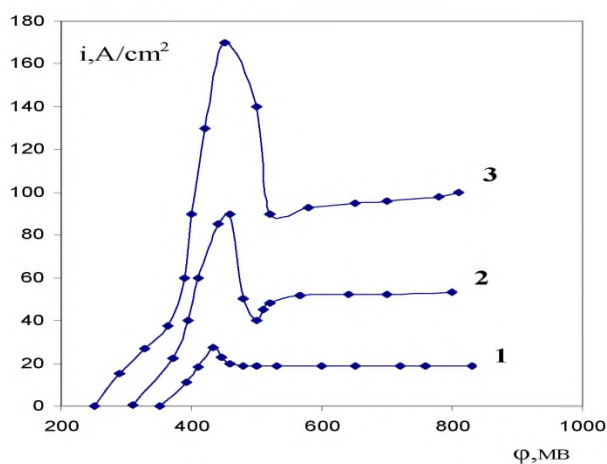
*Йодидная электролизная технология на постоянном токе.* Изучены условия нейтрализации сульфид-ионов в растворе с йодид-ионами, что характерно для подземных вод: при анодной поляризации на угольном электроде они окисляются до элементарного йода - окислителя сероводорода до серы. Состав пластовой воды газопромыслов, г/л:  $\text{Cl}^-$  400,  $\text{Br}^-$  0,7,  $\text{I}^-$  0,04. Их Redox-потенциалы ( $E^0$ ) следующие, В:  $E^0\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  (2,8М): 1,360;  $E^0\text{Br}_2/2\text{Br}^-$  (конц 0,006М): 1.065 В;  $E^0\text{I}_2/2\text{I}^-$  (конц. 0,0003М): 0,535 В. Они взаимодействуют в последовательности: сначала –элементарный йод, потом – бром, за ним – хлор. На аноде:



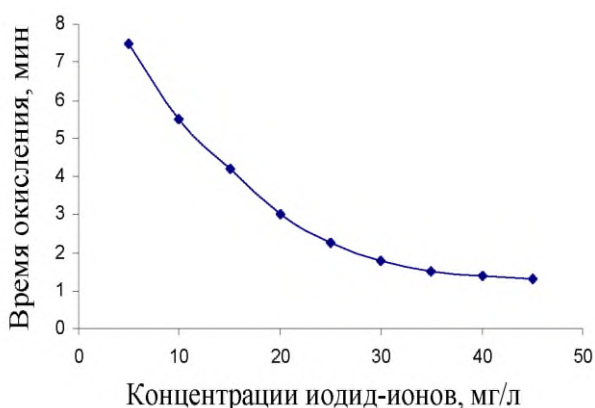
а в объеме раствора:



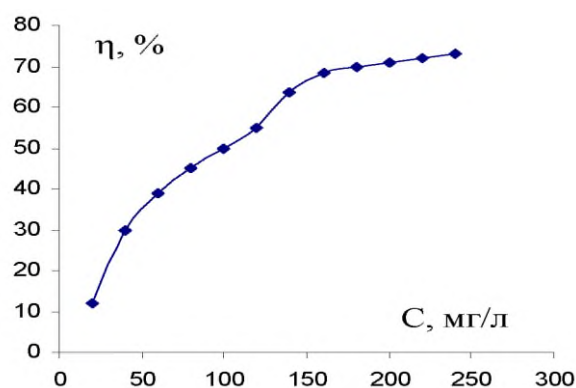
**Рис. 1.** Зависимость массы коллоидной серы от доли сероводорода в газе, в контакте с раствором КИ.



**Рис. 2.** Поляризационные кривые окисления  $\text{I}^-$ -ионов: 1, 2, 3 - соответственно 1-, 5-, и 10 %-ный раствор КИ.



**Рис. 3.** Зависимость скорости окисления сероводорода от концентрации иодид-ионов, при рН 6 раствора.



**Рис. 4.** Зависимость скорости окисления СВ от концентрации иодид-ионов в воде, рН 6, реверсный ток.

На рис. 1 представлена зависимость образующейся в этих условиях концентрации серы – продукта редокс-реакции серододорода, от концентрации его в газе. На рис. 2 приведены потенциостатические i-φ кривые окисления йодид-ионов. Из этой зависимости следует, что с ростом концентрации КИ от 1 до 3 и 10% возрастал ток, а продукт – йод, в составе три-йодного комплекса, приводил к росту максимума тока и анодного перенапряжения реакции (1). Последующий спад тока обусловлен пассивированием графита йодом.

*Йодидная технология на реверсном токе.* На потенциостате ПИ-50-1, в режиме реверсного тока прямоугольной формы импульса, в пластовой воде, установлена оптимальная концентрация йодид-ионов: 5-40 мг/л (рис. 3). Выход по току (η) зависел от концентрации сульфид-ионов: при их снижении, значение η падало (рис. 4). Реверсный режим предпочтительнее стационарного (табл. 1).

Таблица 1

Разрушение графитовых электродов при плотности тока 0,2 А/см<sup>2</sup>

Форма тока	Время электролиза, ч	Температура раствора, °С	Масса электрода, г	
			исходная	потеря массы
Реверсивный	1	18-40	40	0,097
Постоянный				0,172

Таблица 2

Влияние плотности тока на нейтрализацию сероводорода (исх 120 мг/л)

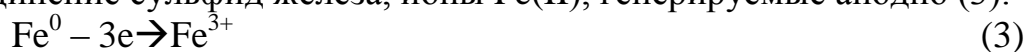
Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Скорость подачи воды, л /час	Напряжение, Вольт	Остаточная концентрация СВ, мг/л
0,04	14,8	3,1	6,2
0,09	28,2	8,7	нет
0,09	20,2	-	следы
0,36	20,1	11,6	нет

Таблица 3

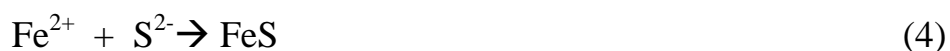
Влияние скорости подачи воды на нейтрализацию СВ, исх. 120 мг /л

Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Напряжение, Вольт	Скорость подачи воды, л /ч	Остаточный сероводород, мг/л
0,18	9,5	26,0	нет
		29,6	следы
		30,0	3,0

*Электролизная технология генерирования железа (II)-ионов.* Эффективный агент, связывающий сульфид-ионы в нерастворимое соединение сульфид железа, ионы Fe(II), генерируемые анодно (3):



В присутствии кислорода они окисляются до Fe(III)-ионов. При взаимодействии сероводорода с Fe(II) и Fe(III)-ионами идут реакция (4), (5):



(5) является необратимой, что обусловлено низким значением произведения растворимости сульфида железа. Из сопоставления (4) и (5) видно, что 2 эквивалента Fe(III)-ионы связывают 3 эквивалента серы, а Fe(II) – два, что менее эффективно, поэтому целесообразно доокислять Fe(II)-ионы до Fe(III).

Для уменьшения расхода железного анода, генерирующего ионы Fe(II), целесообразно вводить в межэлектродное пространство, отход (стружку).

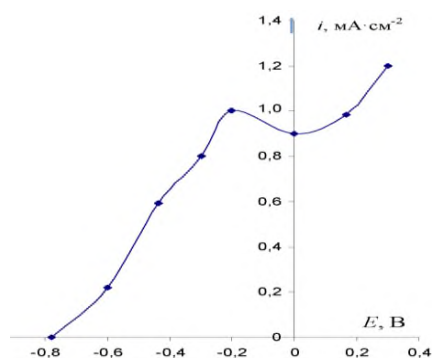
*Плотность тока.* Ее повышение интенсифицировало процесс в пластовой воде с рН 7; концентрацией сероводорода 110 мг/л; минерализацией 97,9 г/л; жесткостью 440 мг-экв/л. Очистку от сероводорода проводили переполусовкой электродов: осадок отделялся (табл. 2).

*Скорость подачи воды.* Ее выбор зависел от содержания сероводорода в пластовой воде (табл. 3).

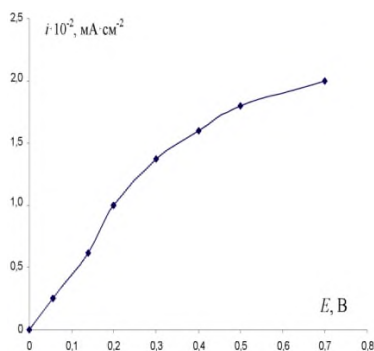
*Выбор межэлектродного расстояния.* Уменьшение этого параметра приводило к уменьшению перенапряжения электродной реакции и снижению потери электроэнергии. Рекомендовано расстояние до 60 мм.

Сделан расчет пилотной установки производительностью 90 м<sup>3</sup> в сутки для ООО «Мубарекский ГПЗ»: расход воды в 1 ч составлял 3750 л; площадь анодов для нейтрализации сероводорода:  $\approx 1,2 \text{ м}^2$ ; размер электролизера: рабочий объем ванны 0,23 м<sup>3</sup>; плотность тока  $i, 0,2 \text{ А/см}^2$ , ток 2160 А; мощность установки (W), при напряжении V 10 В, времени ( $\tau$ ) 1 ч, составила  $W = J \cdot V \cdot \tau = 2160 \text{ А} \cdot 10 \text{ В} \cdot 1 \text{ ч} = 21,6 \text{ кВт}$ . Расход железа 1,1 кг. На выходе вода содержала от 0 до 8 мг/л сероводорода.

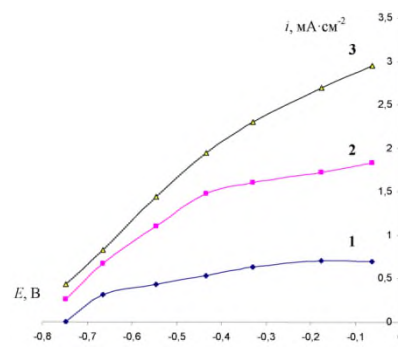
*Технология прямого окисления СВ в воде.* Проведено сравнение потенциодинамических *i*-кривых реакций окисления сероводорода и восстановления кислорода на меди, свинце, стекло углероде (СТУ) (рис. 5-6). Равновесный потенциал углерода и свинца положительнее на 0,2 В, чем меди; а ток окисления сероводорода на углероде минимальный. Потенциал на Cu более отрицательный: -0,8 В, а анодный ток выше, чем на графите и свинце при одинаковом перенапряжении. Это связано с окислением не только СВ, но и меди. При потенциале выше -0,2 В окислялась медь, с выделением сульфида меди.



**Рис. 5.** *i*-*E* кривые окисления СВ на Cu при исходной концентрации 35 мг/л, 20 °С, рН 6,5.



**Рис. 6.** *i*-*E* кривые окисления СВ на углеводе при исх.конц. 35 мг/л, 20 °С, рН 6,5.



**Рис. 7.** *i*-*E* кривые окисления СВ на Cu при исх. конц. 256 мг/л; *t* °С: 1 - 20; 2 - 50; 3 - 80, рН 6,5

*Влияние концентрации сероводорода.* В области низких перенапряжений (-0,8 ÷ -0,6 В) отмечено окисление СВ и окисление меди (рис. 5). При высокой концентрации сероводорода (более 50 мг/л) отмечен продолжительный участок окисления сероводорода, с диффузионным контролем.

*Роль температуры СВ - раствора* изучали на медном аноде в воде рН 6,5; с концентрацией СВ 256 мг/л (рис. 7). С ростом температуры ток в цепи возрастал пропорционально росту температуры, с выходом по току 100 %. Единственной электрохимической реакцией было окисление СВ.

*Роль рН среды.* От рН зависит массовое отношение форм сероводорода в растворе. Но рН мало влиял на скорость окисления сероводорода.

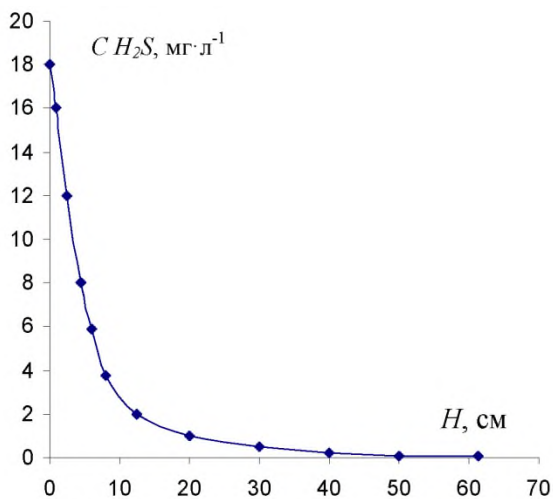
*Электрокаталитическое окисление сероводорода кислородом.* Окисление кислородом СВ в пластовой воде представляют реакциями:



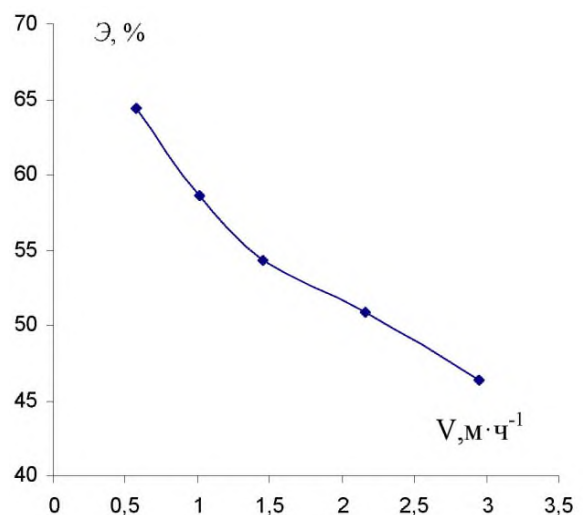
Суммарное уравнение реакции предусматривает на окисление 1 мг СВ расход 0,33 мг кислорода. Установка оснащена катализатором из каменного угля Байсунского и Шуртанского месторождения РУз.

*Оптимизация процесса окисления СВ.* Анодное окисление СВ на гладких Cu-электродах вести нерентабельно, т.к. плотность тока низка. Выход – применение объемно-пористых электродов, в которых достигим большой ток окисления, благодаря увеличению поверхности и улучшению массопереноса. На них возможно окисление СВ без подвода электричества (электрохимический катализ). При этом твердое тело, контактируя с окислителем (Ох:O<sub>2</sub>) и восстановителем (Red: СВ), образует микроучастки с преобладанием Red- или Ох- соединений. Это приведет к возникновению короткозамкнутых микрогальванических элементов ( $\frac{1}{2}\text{O}_2 + e \rightarrow \text{OH}^-$ ), в результате чего окисляется СВ.





**Рис. 8.** Влияние высоты слоя угля на остаточную концентрацию СВ в фильтрате при температуре 20°C.



**Рис. 9.** Зависимость эффекта очистки раствора от СВ при различных скоростях фильтрования.

Влияние высоты слоя угля на степень очистки воды от СВ изучали по мере движения сульфидного раствора сверху вниз через каталитическую загрузку (рис. 8). Начиная с 40 см загрузки, СВ в растворе не фиксировали.

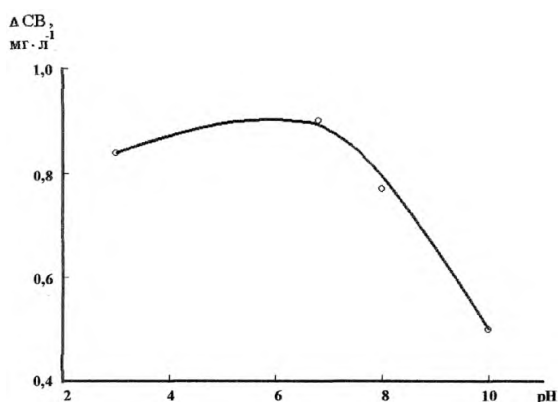
Влияние скорости фильтрования на степень очистки воды от СВ (рис. 9). Установлено, что с ее увеличением степень очистки снижается.

Влияние температуры и рН раствора (рис. 10). Видно, что в интервале рН раствора: 3,5-10,0, зависимость остаточной концентрации СВ носит экстремальный характер, с максимумом при рН 7, что объясняется кислотно-щелочными продуктами реакций:

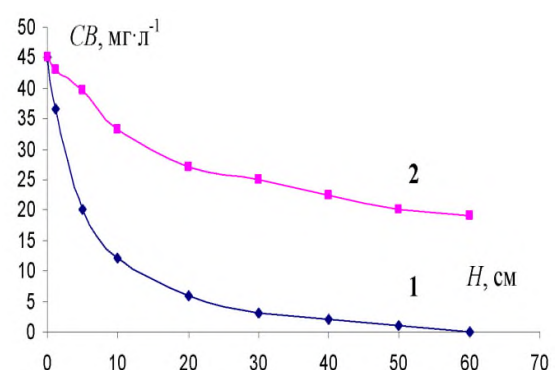


В кислой и щелочной средах снижался эффект очистки от СВ.

Влияние температуры на очистку от СВ. При повышении температуры от 8 до 15°C скорость окисления СВ возрастала в два раза (рис. 11).



**Рис. 10.** Зависимость показателя снижения концентрации СВ в растворе, от рН.



**Рис. 11.** Остаточная концентрация СВ в растворе от высоты (H) загрузки при температуре, °С: 1 - 25; 2 - 8.

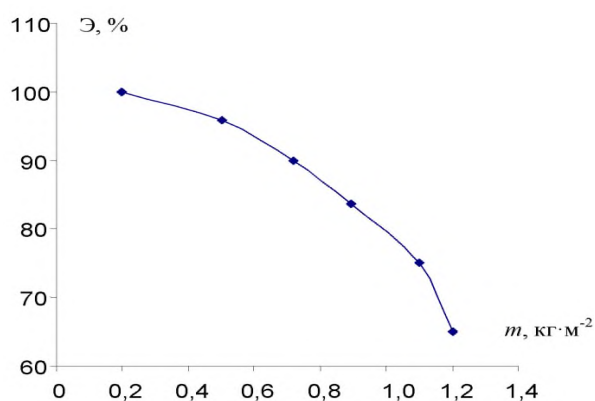


Рис. 12. Эффективность регенерации угля отмывкой от серы ( $m$ )

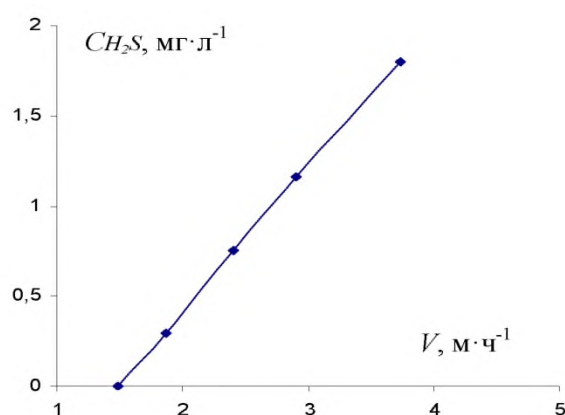


Рис. 13. Зависимость  $\text{C}_{\text{СВот}}$  скорости фильтрации, слой загрузки 45 см.

Оптимальная скорость потока - 12 л/м. рис. 12.

В Главе 4 «Создание, испытание и внедрение на предприятиях АО «Узбекнефтегаз» способов нейтрализации сероводорода и сопутствующих процессов» изложены научно-технологические основы создания технологии очистки вод от сероводорода и сопутствующих ей процессов.

Обоснован электрокаталитический способ нейтрализации СВ в пластовой воде (см Главу 3). Он исходит из высокой эффективности окисления СВ кислородом воздуха на поверхности шуртанского каменного угля крупностью 2-3 мм в режиме незатопленной загрузки, с учетом необходимости поддержания высоты фильтрующего слоя не менее 40-60 см и скорости фильтрации воды не более 1 м/час. Эти особенности установлены для сероводородсодержащих вод с постоянством физико-химических свойств (температуры, концентрации СВ, pH).

Окисление СВ эффективно протекает при соблюдении условия: в порах слоя угля-катализатора преобладают жидкостно-газовые (кислород или воздух) полости, образуя гетерофазную систему. Поверхность контакта СВс катализатором должна быть максимальной. Это достижимо при использовании катализатора, через который протекает сульфидный раствор, сверху вниз, увлекая за собой воздух. Размер частиц играет роль при окислении СВ: он д.б. оптимальным (2-3 мм).

Условия электрохимического механизма окисления СВ на угле:

- высокий ток редокс-процессов, эквипотенциальность поверхности угля;
- низкое электрическое сопротивление катализатора и раствора;
- доступ кислорода воздуха и раствора с СВ к поверхности катализатора;
- хорошая смачиваемость поверхности катализатора водой.

*Технологические схемы каталитического окисления СВ.* Как следует из результатов исследований, представленных в Главе 3, СВ из воды может быть извлечен с помощью каталитического окисления кислородом, подаваемым методом «дождевания» в сероводород-содержащий раствор, на поверхности загрузки из угля, а также при электрохимическом окислении на различных электродах. Удаление СВ в электрокаталитическом процессе

происходит в результате его электрохимического окисления, за счет действия локальных гальванических пар, из сероводорода и кислорода.

*Блок-схема процесса.* При разработке блок-схемы руководствовались сведениями о комплексном, основанной на нескольких подходах, решении проблемы очистки вод от СВ. Стало ясно, что нужна такая технология, с учетом собственных результатов исследования.

Представлялось целесообразным отказаться от «моноблочной схемы», предложив разделить процессы на 2 «блока» (рис. 14): а) блок А грубой очистки – для вод с концентрацией СВ более 50 мг/дм<sup>3</sup>; б) блок Б тонкой очистки – для вод с концентрацией СВ менее 50 мг/дм<sup>3</sup>.

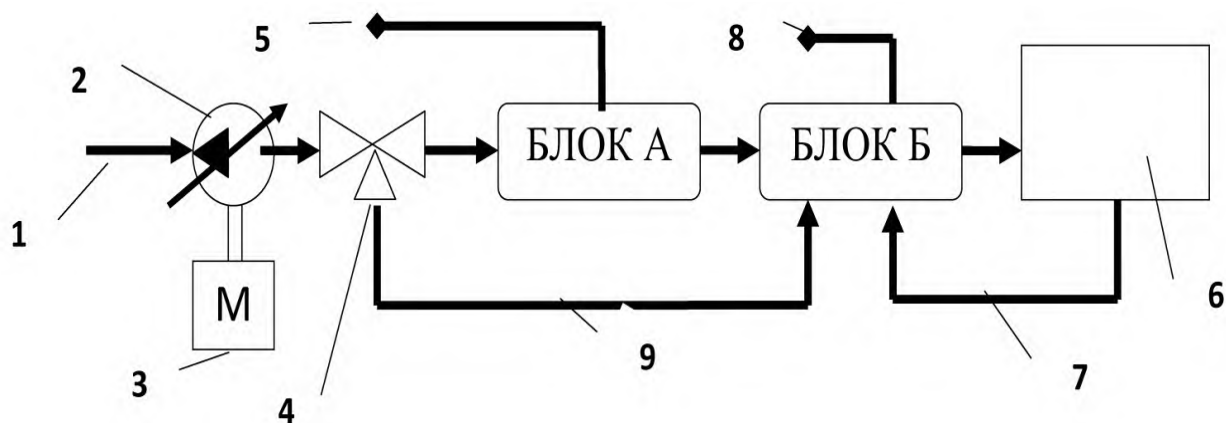
Указанные блоки могут работать, как сообща (последовательно А-Б), так и раздельно (только блок А или только блок Б, минуя блок А). Кроме того, внутри каждого блока операции упрощены, ускорены по производительности и удешевлены по затратам на оборудование, по сравнению с прототипом.

Осуществляются следующие технологические процессы.

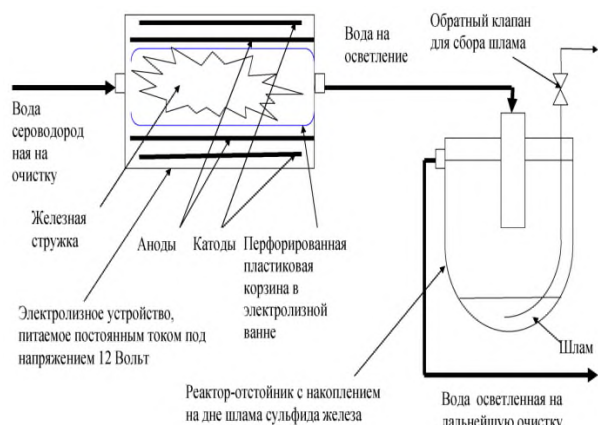
В блоке А: электролизное анодное генерирование ионов железа (II) и железа (III) (последний - в присутствии окислителя), равновесные концентрации которых зависят от насыщения раствора этим окислителем, но при этом обе формы пригодны для связывания сульфид-ионов в нерастворимый сульфид железа. Он выводится в форме шлама (рис. 15).

В блоке Б: каталитическое окисление СВ кислородом воздуха до элементной серы на поверхности углеродного материала в слое загрузки.

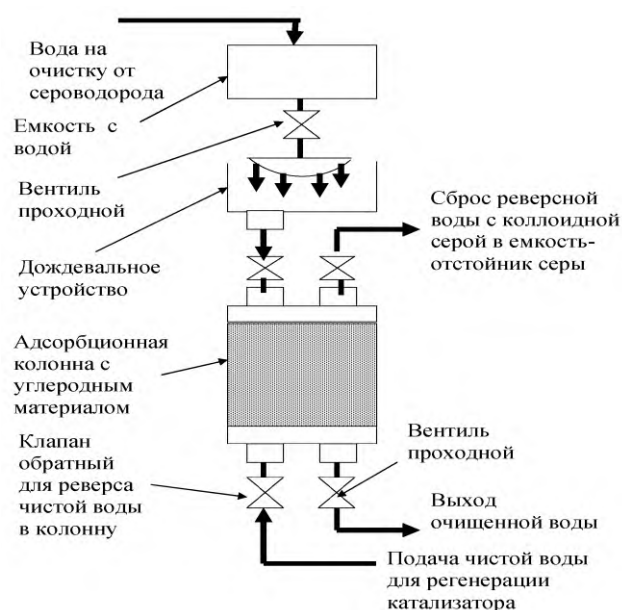
При насыщении ее серой и «проскока» СВ и серы через фильтр процесс останавливается и реверсом чистой воды сера вымывается из загрузки с регенерацией катализатора (рис. 16).



**Рис. 14.** Схема реализации способа. *Обозначение:* 1 – вода на очистку от СВ; 2 – водяной насос регулируемый; 3 – привод электромашинный; 4 – вентиль трехходовой; 5 – шлам сульфида железа в шламонакопитель; 6 – бак с чистой водой под атмосферным давлением; 7 – реверсная подача чистой воды в колонну с катализатором для его регенерации; 8 - шлам элементарной серы; 9 – альтернативная подача на очистку воды от СВ в блок Б, минуя блок А (при концентрации СВ до 50 мг/дм<sup>3</sup>).



**Рис. 15. Устройство электролизной очистки воды от СВ в блоке А.**



**Рис. 16. Устройство каталитической очистки воды от СВ в блоке Б.**

*Принцип действия установки* (рис. 16). Сточная вода из усреднителя насосом подается в фильтр (песчаный) снизу вверх, где происходит очистка её от механических примесей. Скорость фильтрования – до 5-6 м/ч. Соединительные трубопроводы - из полиэтилена или винипласта. Фильтрованная сульфидная вода поступает в адсорбционную колонну с углем путем «дождевания».

Технологические параметры: скорость фильтрования – 1,0 м/ч, высота каталитического слоя – 0,5-1,0 м, фильтровальный цикл - 48 ч.

Емкости установки (дождеватель и колонна) смонтированы вертикально, одна над другой (рис. 16). Колонка загружена углем на высоту 50 см. Бак чистой воды расположен под колонкой и имеет объём 20 л. Установка выполнена в виде шкафа, внутри которого смонтированы все её составляющие.

Результаты испытания электро каталитического способа очистки воды от СВ позволили определить технологические режимы эксплуатации установки.

Были заданы: скорость фильтрования - 1 м/ч, продолжительность цикла - 24 ч. Установка работала непрерывно 30 суток. По достижении каждого цикла, уголь промывали реверсным потоком воды объемной скоростью 13-16 л/с·м<sup>2</sup>, за время 8 мин. Показана, при выбранных режимах эксплуатации, высокая эффективность очистки воды от СВ. В промывной воде над загрузкой наблюдали образование пены высотой 10 см, из коллоидной серы. Это обстоятельство было учтено в конструкции фильтра-окислителя.

Итак, основные принципы предлагаемого способа очистки воды от СВ:

- в качестве каталитической загрузки рекомендован уголь Ts 17088447-02: 2017, крупностью 2-3 мм;
- высоту слоя загрузки угля необходимо принимать при содержании СВ

до 10 мг/л - 0,5 м, свыше 10 мг/л - 1.0 м;

- скорость фильтрования следует принимать равной 1.0 м/ч при содержании СВ 10-20 мг/л, свыше 20 мг/л – менее 1.0 м/ч;

- регенерацию каталитической угольной загрузки необходимо проводить при достижении сероемкости  $0.5 \text{ кг/м}^2$ ,

- регенерацию каталитической загрузки можно проводить очищенной от СВ водой, или с применением водо-воздушной промывки.

Результаты исследований показали, что эффективность окисления СВ кислородом воздуха на активном угле в режиме дождевания на уголь зависит от крупности частиц угля, высоты слоя и скорости фильтрования воды. Эти особенности установлены для СВ-содержащих вод, отличающихся физико-химическими свойствами (температурой, концентрацией СВ, рН).

Техническим результатом от перспективного внедрения технологии является повышение эффективности процесса (относительно аналогов) при упрощении эксплуатации устройств: поступающая на очистку вода с концентрацией СВ до  $50 \text{ мг/дм}^3$ , идет в блок Б, минуя А. При концентрации СВ свыше  $50 \text{ мг/дм}^3$ , она последовательно проходит блоки А и Б (рис 14-16).

Другой технический результат - уменьшение гидростатического сопротивления потоку, так как прохождение воды через блок А не встречает сопротивления, а загрузка (блок Б) не содержит слоя коллоидного оксида и сульфида железа, что повышает скорость очистки воды от СВ.

Достоинство технологии: электроэнергия для ее реализации расходуется: а) на работу привода водяного насоса, поднимающего воду в водонапорную емкость, откуда в дальнейшем она идет самотеком; б) крайне редкой работы привода водяного насоса на реверс чистой воды процесса регенерации (блок Б); в) на периодическую работу источника постоянного тока с низким уровнем потребляемой мощности, для анодного генерирования ионов железа (II): этот этап необходим лишь при высокой, более  $50 \text{ мг/дм}^3$ , концентрации СВ в воде. Расходные материалы – электрический ток и железный лом (стружка). Образующиеся шламы: сульфид железа и элементарная сера имеют товарную стоимость и реализуются на рынке. В блоке Б проводят каталитическое окисление сульфид-ионов до элементарной серы кислородом воздуха.

#### *Испытания в ООО «Мубарекнефтегаз» и «Мубарекский ГПЗ»*

*Опытно-лабораторное испытание №1* разработанных 2-х способов нейтрализации сероводорода в пластовой воде месторождения «Уртабулак», г. Мубарек, выполнено 07.06.2017 комиссией в составе представителей ИОНХ АН РУз и ООО «Мубарекнефтегаз». Порядок проведения испытания:

1) Изготовлены и смонтированы в ЦХЛ два блока лабораторной установки: а) электролизной, нейтрализации сероводорода анодно генерированными  $\text{Fe}^{2+}$  \  $\text{Fe}^{3+}$  - ионами; б) электрокаталитического окисления СВ до элементарной серы кислородом воздуха на поверхности активированного угля.

2) Отобрана 5 л проба сероводород-содержащей (анализ ЦХЛ 2215 мг/л сероводорода) пластовой воды и доставлена в ЦХЛ. Ранее проба этой воды проанализирована в Гидрохимлаборатории ГП НПЦ при Госкомитете по геологии и минеральным ресурсам: 115 мг/л СВ.

3) Проведены демонстрационные опыты двух ступеней технологии нейтрализации СВ в пластовой воде месторождения «Уртабулак».

По первой ступени (а) модельной установки проведен электролиз воды на стальных электродах, с питанием ее от источника постоянного тока 12 В, время электролиза 5 мин. Полнота нейтрализации СВ, фиксировалась качественной реакцией раствора кадмия ацетата. Результат положительный: в пробе воды отсутствовал СВ.

По второй ступени (б) модельной установки проведено электрокаталитическое окисление СВ до элементарной серы кислородом воздуха на поверхности угля-катализатора. 0.2 л указанной пробы воды пропускалась через две колонки 100 мл объемов каждой, с высотой загрузки углем положительный: в пробе отсутствовал СВ.

*Опытно-лабораторное испытание №2* разработанных способов нейтрализации СВ в пластовой воде ООО «Мубарекский ГПЗ» выполнено в 2019 г. по разовому регламенту, на существующем пилотном оборудовании: а) электролизной нейтрализации СВ анодно-генерированными  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  - ионами; б) электрокаталитического окисления СВ до серы кислородом воздуха на поверхности угля, с оформлением 25.09.2019 Акта комиссией из представителей ИОНХ АН РУз и предприятия.

Разработан и внедрен в сепараторах цехов 2,4,5,14 ООО «Мубарекский ГПЗ» способ извлечения и отгрузки МДЭА из флегмы, отделенной от кислого газа водными растворами алканоламинов: моно- (МЭА), диэтанол- (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА) по ТУ 301-02-66-90 (РФ). Принцип работы: природный кислый газ проходит абсорбер противотоком раствору МДЭА. На его выходе из абсорбера, газ в теплообменнике нагревается и раствор регенерируется. После охлаждения в теплообменнике регенерированный раствор МДЭА охлаждается водой и вновь подается в абсорбер. Тепло для регенерации раствора передается ему в ребойлерах, за счет обогрева глухим водяным паром. При охлаждении газа конденсируются водяные пары и амины - флегма возвращается в цикл для разбавления амина. В системе есть экспанзер, с пониженным давлением, где выделяются растворенные в МДЭА углеводороды и, частично, сероводород, диоксид углерода. В результате внедрения способа, экономии МДЭА (60 т в год) составила USD168 000.

Разработан трехфазный разделитель при очистке стоков от вредных газов на установках нефтеловушек ц.№6. В нем происходит разделения фаз на газ, углеводородный конденсат и воду. Газоконденсат, до 1,2 т в сутки, из разделителя поступает в емкость сбора и с помощью насоса подается на установки стабилизации конденсата ц. №18. Выделенный газ, 15 м<sup>3</sup> в сутки, с верха разделителя сбрасывается на факел цеха № 18 для утилизации. Очищенная вода из нижней части разделителя поступает на установки

электролизной очистки сточных вод, где дополнительно очищается и подвергается адсорбционной фильтрации. Очищенная вода используется для технических нужд ООО «Мубарекский ГПЗ» (рис 17). Общий эффект от внедрения технологий - 361000,0 долл. США (3 млрд. 500 млн. сум).

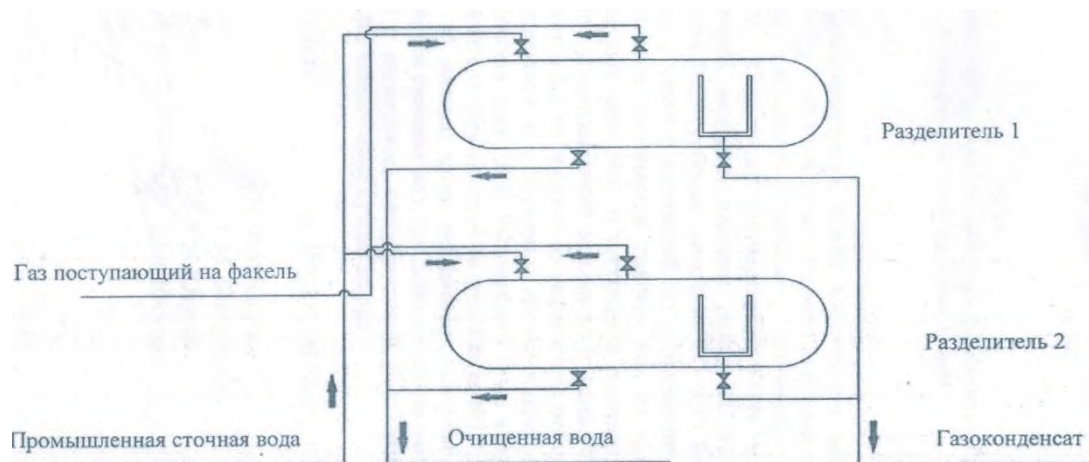


Рис 17. Схема разработанной для ООО «Мубарекский ГПЗ», установки трехфазного разделителя, с отделением от воды углеводородного конденсата

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Опробованы методы нейтрализации сероводорода в пластовой воде: первый – реагентный: окисление сероводорода пиролюзитом (рудным материалом, преимущественно состоящим из диоксида марганца); второй - электрохимические: йодидная электролизная технология на постоянном токе, йодидная технология на реверсном токе, технология прямого окисления сероводорода в воде, третий – каталитический: электрокаталитическое окисление сероводорода кислородом. Рентабельными признаны метод анодного генерирования ионов железа и связывания ими сульфид-ионов в нерастворимое соединение, а также электрокаталитического окисления сульфид-ионов кислородом воздуха. Еще разработан способ получения флегмы, отделенной от газа в сепараторах абсорбционной очистки от сероводорода.

2. Изучены факторы влияния на электрохимический процесс окисления сероводорода на гладких электродах из меди, свинца и углепластика: перенапряжение, концентрация СВ и температура раствора. Показано, что наиболее значимым из них является природа анодного материала, из опробованных перспективными являются углеродсодержащие материалы. Они пригодны в качестве объемно-пористых электродов, скорость окисления СВ на которых выше, чем на гладких. Они же обладают каталитической активностью по отношению к реакции окисления сульфид-ионов.

3. Выявлена роль электрохимического окисления сероводорода кислородом воздуха на поверхности угля, обладающего электронной проводимостью в жидкофазном каталитическом процессе. По результатам электрохимического окисления СВ и восстановления кислорода на углеродсодержащих материалах предложен способ электрокаталитической очистки вод от СВ на байсунском активированном угле, с размером зерен 2-3 мм. Определены параметры процесса очистки воды от СВ.

4. Разработана комплексная ресурсосберегающая технология очистки пластовых вод с применением процессов анодного генерирования ионов железа (II) и железа (III) за счет растворения на аноде железных отходов и связывания ими сульфид-ионов в нерастворимое соединение, а также жидкофазного каталитического окисления сульфид-ионов, с утилизацией серы. Разработана блок-схема этого бинарного процесса. В качестве возможного ее варианта предложена загрузка катализатора в виде угля Ts 17088447-02: 2017 «Адсорбенты угольные (углеродные)», крупностью 2-3 мм. Испытания комплексной технологии успешно проведены в ООО «Мубарекнефтегаз» и ООО «Мубарекский ГПЗ» АО «Узбекнефтегаз».

5. В ООО «Мубарекский ГПЗ» разработан, испытан и внедрен способ извлечения МДЭА из флегмы в блоках сероочистки природного газа (эффект USD 160 тыс.), а также рекомендована к внедрения установка трехфазного разделителя (газ, жидкие углеводороды, вода), с дополнительным извлечением в год 432,0 тонн газоконденсата. Общий эффект от внедрения технологий составляет 361000,0 долл. США (3 млрд. 500 млн. сум).



**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES  
DSc 27.06.2017.K/T.35.01 AT INSTITUTE OF  
GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY AND TASHKENT  
CHEMICAL-TEKNOLOGICAL INSTITUTE**

---

**INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

**SHAMSIEV SHERMAT DZHURAKULOVICH**

**TECHNOLOGY OF LAYER AND ACID WATER CLEANING FROM  
HYDROGEN SULFIDE AT GAS PRODUCTION AND PROCESSING**

**02.00.11 - Colloidal and membrane chemistry**

**02.00.08 - Chemistry and technology of oil and gas**

**(Technical science)**

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)**

**TECHNICAL SCIENCES**

**TASHKENT – 2020**

The theme of dissertation for doctor of philosophy (PhD) degree was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number **B2019.1.PhD/T978**.

Dissertation was carried out at Institute of General and Inorganic Chemistry.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) on the scientific council website [www.ionx.uz](http://www.ionx.uz) and Information-educational portal «Ziyonet» [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

**Scientific consultant:**

**Guro Vitaliy Pavlovich**  
doctor in chemistry, professor;

**Yusupov Farhod Mahkamovich.**  
doctor in chemical engineering, professor

**Official opponents:**

**Akbarov Khamdam Ikramovich**  
doctor in chemistry, professor

**Yunusov Mirakhmad Pulatovich**  
doctor in chemical engineering, professor


**Leading organization:**


**Fergana Polytechnic Institute**

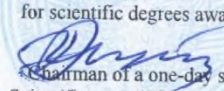
The defense will take place on \_\_\_\_\_ 2020 at \_\_\_ o'clock at the meeting of scientific council DSc27.06.2017.K/T.35.01 at Institute of General and Inorganic Chemistry. Address:100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek district, Mirzo Ulug'bek street, 77-a.Tel./fax: (+99871) 262-56-60, (+99871) 262-79-90, e-mail: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru).

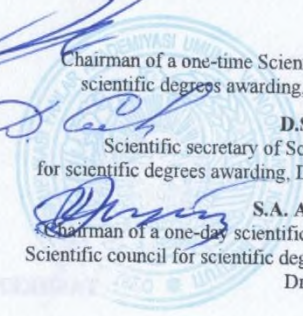
The dissertation can be reviewed at the Information Resource center of the Institute of General and Inorganic Chemistry, (its registered number is No.19). Address:100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek street.,77-a.Tel./fax: (+99871) 262-56-60, (+99871) 262-79-90.

Abstract of dissertation was mailed by \_\_\_\_\_  
(mailing report No. \_\_\_\_\_ 2020).

  
**B.S. Zakirov**  
Chairman of a one-time Scientific council for scientific degrees awarding, Dr ch.sci.,prof

  
**D.S. Salikhanova**  
Scientific secretary of Scientific council for scientific degrees awarding, Dr tech.sci.,prof

  
**S.A. Abdurakhimov**  
Chairman of a one-day scientific seminar at the Scientific council for scientific degrees awarding, Dr tech.sci., prof.



## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of the research work is** to develop a technology for treating formation water from hydrogen sulfide based on energy and resource-saving solutions in the field of electrochemical and catalytic processes, as well as pilot testing of the created water purification devices for hydrogen sulfide.

**The object of the research work is** a produced water of the Urtabulok-Samontepa field of Mubarekneftegaz LLC.

**The scientific novelty of dissertational research** consists in the following:

- justified the feasibility of the use of electrochemical oxidation of hydrogen sulfide, among other known methods of neutralizing hydrogen sulfide;
- justified the use of flat and bulk carbon materials in electrolyzers and apparatus for the catalytic oxidation of hydrogen sulfide;
- substantiated the possibility of a heterogeneous process of liquid-phase oxidation of hydrogen sulfide with oxygen on a catalyst: coal;
- a complex block diagram of a 2-stage neutralization of sulfur-hydrogen in water by electrolysis and oxidation on a catalyst is proposed.

**Implementation of the research results.** Based on the scientific results on the development of technology for the neutralization of hydrogen sulfide:

- a method for neutralizing hydrogen sulfide by anodically generated  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ions was introduced in workshops No. 2, No. 4, No. 5, and No. 14 of LLC Mubarek Gas Processing Plant (certificate of LLC Mubarek Gas Processing Plant No. 8-2 / GK-4740 dated November 8, 2019). As a result, it is 100% removed by binding sulfide ions of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ions to insoluble iron sulfide, with a minimum power consumption and 1.8 kg of iron anode per 150 tons of water;
- a method for neutralizing hydrogen sulfide by electrocatalytic oxidation of hydrogen sulfide by atmospheric oxygen on the surface of a coal catalyst was introduced in workshops No. 2, No. 4, No. 5 and No. 14 of LLC Mubarek Gas Processing Plant (certificate from LLC Mubarek Gas Processing Plant No. 8-2 / GK-4740 from 11/08/2019). As a result, 100% removal of hydrogen sulfide is provided, and the adsorbent-catalyst is regenerated, while its effectiveness does not decrease up to 10-fold regeneration; the consumption of materials and electricity does not occur; elemental sulfur from the surface of coal is removed by water in countercurrent;
- a method for the extraction of methyldiethanolamine (MDEA) from reflux in sulfur dioxide purification units of natural gas was introduced in workshops No.

2, No. 4, No. 5, and No. 14 of LLC Mubarek GPZ (certificate from LLC Mubarek GPZ No. 8-2 / ГК -4740 from 11/08/2019). As a result, in desorbers, MDEA is extracted from reflux in the amount of 60 tons of MDEA per year, which creates an opportunity to save the enterprise's foreign currency funds for the acquisition of MDEA, with an economic effect of USD 168,000 per year.

**The structure and volume of the thesis.**The structure of the dissertation consists of an introduction, 3 chapters, conclusion, the list of 133 references, applications. The volume of the dissertation is 121 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**Ибўлим (I часть; part I)**

1. Гуро В.П., Ибрагимова М.А., Расулова С.Б., Шамсиев Ш.Д. О нейтрализации сероводорода в попутных водах нефтегазопромыслов // Узб. хим. журн.– 2017. - № 6. – С. 64-69. (02.00.00.№6).

2. Шамсиев Ш.Дж., Юсупов Ф.М., Гуро В.П. Технология очистки от сероводорода пластовых вод газопромыслов // Узб. хим. журн. - 2019. - №4. - С.88-93. (02.00.00.№6)

3. Шамсиев Ш.Д., Юсупов Ф.М., Гуро В.П. Технологические решения очистки пластовых вод газопромыслов Узбекистана от сероводорода // Universum: Химия и биология: электрон.научн. журн. 2019. № 10(64). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7782> (дата обращения: 07.09.2019) (02.00.00.№6)

**II бўлим (II часть; partII)**

4. Заявка на Патент РУз Рег. № IAP 2019 0409.Способ очистки воды от сероводорода и сульфидов.Заявитель – ИОНХ АН РУз, Авторы: Шамсиев Ш.Дж., Гуро В.П., Юсупов Ф.М. Дата регистрации заявки 07.10.2019. – С. 1.

5. Шамсиев Ш.Д., Гуро В.П., Ибрагимова М.А. Разработка способов нейтрализации сероводорода в пластовых водах газовых месторождений //В тез. докл. Межд. Конф. «Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса».- г. Навои, 12-14.06.2017.- С.334.

6. Шамсиев Ш.Д., Гуро В.П., Ибрагимова М.А. Способ нейтрализации сероводорода в попутных и пластовых водах газовых месторождений // В тез. докл. на II Междун. н.-т. Конф.: «Инновационные разработки во сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов», 19-20 октября 2017 г., г. Бухара. – С.284-287.

7. Шамсиев Ш.Д., Расулова С.Н., Ибрагимова М.А. Очистка от сероводорода попутных и пластовых вод газовых месторождений. // Proceedings of the VII International Scientific-Practical Conference «Problems of rational use and protection of natural resources of Southern Aral Sea Region», Karakalpak Branch of Uzbekistan Academy of Sciences, Nukus, July 17-18, 2018.- Нукус. «Илим». 2018. Ч.2.- С.187-188.

8. Шамсиев Ш.Д., Юсупов Ф.М., Гуро В.П. Технология нейтрализации сероводорода в кислых водах УДП «Мубарекский газоперерабатывающий завод». Международная научно-практическая конференция «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья», 6-8 ноября 2019 г., Екатеринбург, Россия. -С. 459-461.

9. Шамсиев Ш.Д., Юсупов Ф.М., Гуро В.П. Технология нейтрализации сероводорода в кислых водах УДП «Мубарекский газоперерабатывающий завод». В сборнике материалов V междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 30 октября - 1 ноября 2019 г. ТОМ II - М: НПП "ИСИС", 2019 г., 682 с. ISBN 978-5-6043996-2-0, С. 536-538.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журнали» таҳририятида  
таҳрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: 15.05.2018 йил.  
Бичими 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>, «Times New Roman»  
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.  
Шартли босма табағи 3. Адади: 100. Буюртма: № 173.

Ўзбекистон Республикаси ИИВ Академияси,  
100197, Тошкент, Интизор кўчаси, 68.

«АКАДЕМИЯ НОШИРЛИК МАРКАЗИ»  
Давлат унитар корхонасида чоп этилди.