

Технология железо-каталитической очистки природных сероводородсодержащих вод в реакторе с ультрафильтрационным разделителем

А.Ю. Черкесов, С.А. Щукин, И.С. Рыков, Д.А. Заичко

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия*

Аннотация: В статье представлено современное технологическое решение в области подготовки сероводородных природных вод для хозяйственно-питьевых и технических целей. Разработанная технология железо-каталитической очистки природных сероводородсодержащих вод в реакторе с ультрафильтрационным разделителем обладает простотой в эксплуатации, малым количеством периферийного оборудования и высокой скоростью протекающих процессов, а также не имеет побочных продуктов и полностью экологически безопасна. Представленное решение может быть рекомендовано для применения на объектах водоподготовки для целей водоснабжения предприятий, малых населённых мест и индивидуальных домовладений.

Ключевые слова: сероводород, железо-каталитическое окисление, кислород воздуха, гидроксид железа, мембранное разделение, ультрафильтрация.

Очистка природных вод для хозяйственно-питьевых целей – одна из техногенных областей, требующая постоянного развития в направлении как оптимизации существующих способов и методов водоподготовки, так и поиска новых и актуальных решений в настоящее время. На сегодняшний день одним из активно развивающихся направлений водоподготовки по-прежнему остается очистка подземных вод, все чаще используемых в качестве альтернативного источника водоснабжения небольших населенных пунктов, промышленных и сельскохозяйственных предприятий. Одним из распространенных компонентов в подземных водах, в особенности, на территории южной части России является сероводород (H_2S). Использование сероводородных вод ввиду отрицательных свойств H_2S [1,2] без их предварительного кондиционирования [3,4] на территории РФ ограничено и строго регламентируется санитарно-эпидемиологическими правилами и нормами СанПиН 2.1.3684-21. Предельно допустимая концентрация H_2S в

питьевой воде по молекулярному сероводороду составляет $0,05 \text{ мг/дм}^3$, по гидросульфид-иону (HS^-) $3,0 \text{ мг/дм}^3$.

С целью решения проблемы очистки сероводородных природных вод для хозяйственно-питьевых и технических целей на кафедре «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды» совместно с компанией ООО НПП «ЭКОФЕС» было разработано и запатентовано (патент RU 2751667 C1) новое технологическое решение, удовлетворяющее всем современным требованиям, а именно простоте, экологичности, высоким технико-экономическим показателям, при этом не снижающих эффективность в отношении удаляемых компонентов. Разработанная технология основана на методе железо-каталитического окисления сульфидов [5,6] и мембранных технологиях водоподготовки в частности ультрафильтрации [7,8].

Основной принцип работы заложенный в разработанную технологию заключается в железо-каталитическом окислении сероводорода кислородом воздуха. Способ изначально был предложен Д. Андерсеном, Д.П. Козыревым и П.Г. Купцовым, согласно которому процесс может протекать в несколько этапов (рис.1).

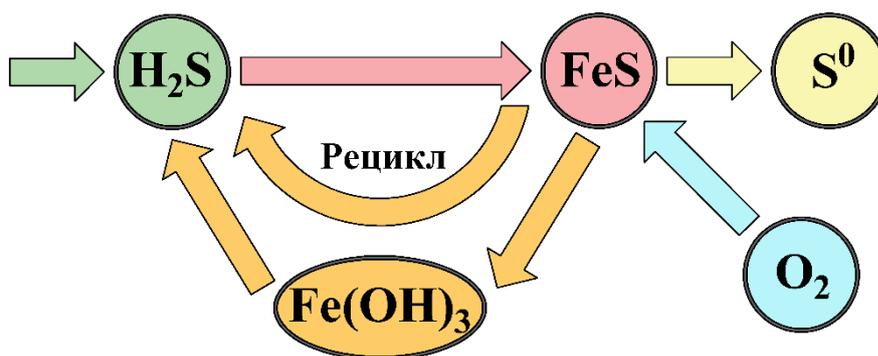
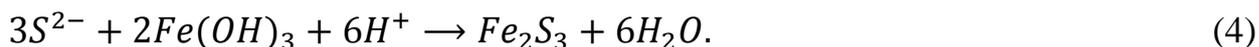
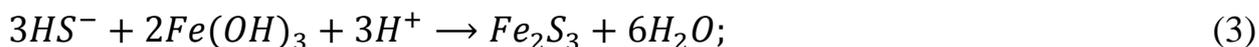
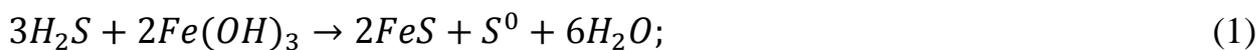


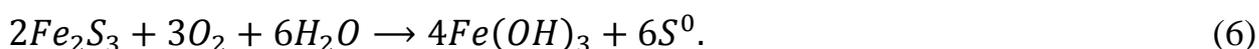
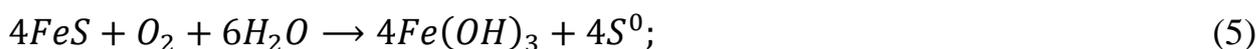
Рис. 1. – Принципиальная схема железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха

На первом этапе, в зависимости от водородного показателя pH молекулярный сероводород (H_2S), гидросульфид (HS^-) и сульфид (S^{2-}) ионы при контакте с гидроксидом железа (III) связываются в нерастворимый

сульфид и трисульфид железа. Реакции сопровождается выделением атомарного водорода и молекулярной серы:



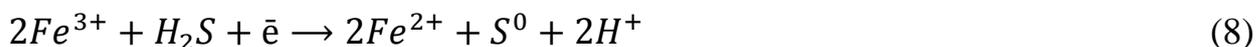
На втором этапе, после связывания нерастворимый сульфид железа может быть сепарирован по средствам осаждения или фильтрования и в последующем утилизирован или повторно использован. Для повторного применения образованный сульфид железа на третьем этапе проходит регенерацию кислородом воздуха, для чего, как правило, предусматривается отдельный технологический аппарат:



В зависимости от pH среды железо в процессе регенерации может принимать двух - и трехвалентное состояние. Последующее окисление двухвалентного железа осуществляется за счёт того же подаваемого на регенерацию кислорода воздуха:



Окисленное железо вновь вступает в реакцию связывания с сероводородом:



В случае осуществления процессов в замкнутом цикле железо возможно использовать в роли катализатора, в результате чего параллельно с регенерацией сульфида железа будет протекать каталитическое окисления сероводорода кислородом воздуха:





Принципиальную новизну разработанная технология получила за счет объединения всех трех этапов процесса железо-каталитического окисления, связывания, разделения и регенерации в одном технологическом аппарате (рис.2).

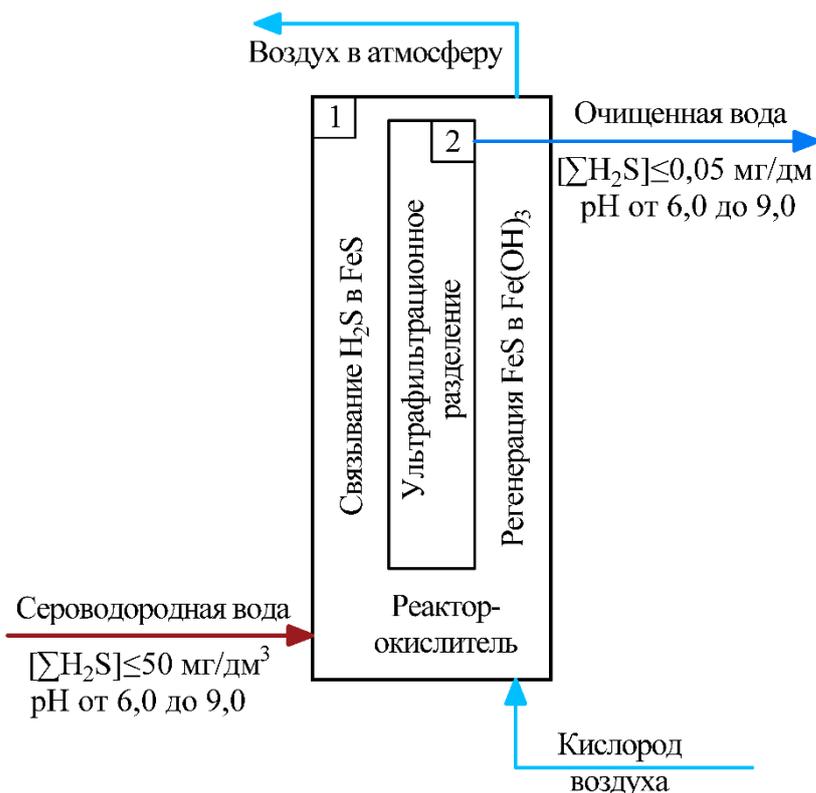


Рис. 2. – Принципиальная схема железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем

Развитие мембранных технологий в водоподготовке за последние годы позволило применить ультрафильтрационные мембраны для разделения среды в одном технологическом аппарате – реакторе-окислителе. Именно это обстоятельство делает технологию простой и недорогой для очистки сероводородных вод, поскольку реагент находится в постоянном обороте. Кроме того, разработанное решение по очистке сероводородных природных вод железо-каталитическим окислением сероводорода кислородом воздуха в

реакторе с ультрафильтрационным разделителем по результатам лабораторных исследований [9-11] показало высокую окислительную способность в отношении сероводорода, простоту аппаратного оформления и отсутствие вторичного загрязнения окружающей среды.

Предлагаемая технология (рис. 3) в первую очередь направлена на обеспечение питьевой водой малых населённых пунктов, сельскохозяйственных, промышленных предприятий и частного жилого сектора, имеющих доступ к подземным источникам содержащих сероводород.

В процессе очистки вода, содержащая сероводород (1), после предварительной очистки от грубых примесей на самопромывных сетчатых фильтрах (2) подается в бак разрыва струи (3), откуда при помощи насосов повышения давления (4) направляется на очистку в реактор-окислитель (6). Для обеспечения процессов регенерации и каталитического окисления сероводорода в реактор-окислитель компрессором (7) подается воздух. Контроль расходов очищаемой воды и воздуха осуществляется на расходомерах (5) и (8) соответственно.

Отделение очищенной воды от реакционной среды (раствора гидроксида железа III) осуществляется при помощи ультрафильтрационного разделения с применением полуволоконных мембран. Полученный пермеат отводится в бак чистой воды (11) откуда после обеззараживания подается потребителю.

Для предотвращения зарастания ультрафильтрационных мембран железом и их регенерации в технологии предусмотрено реагентное хозяйство, включающее бак приготовления и хранения раствора щавелевой кислоты (12) и насос подачи регенерационного раствора (15). Многократно использованный гидроксид железа при регенерации ультрафильтрационной

мембраны вытесняется из аппарата чистой водой и направляется на мешочный фильтр после чего утилизируется как твердые бытовые отходы.

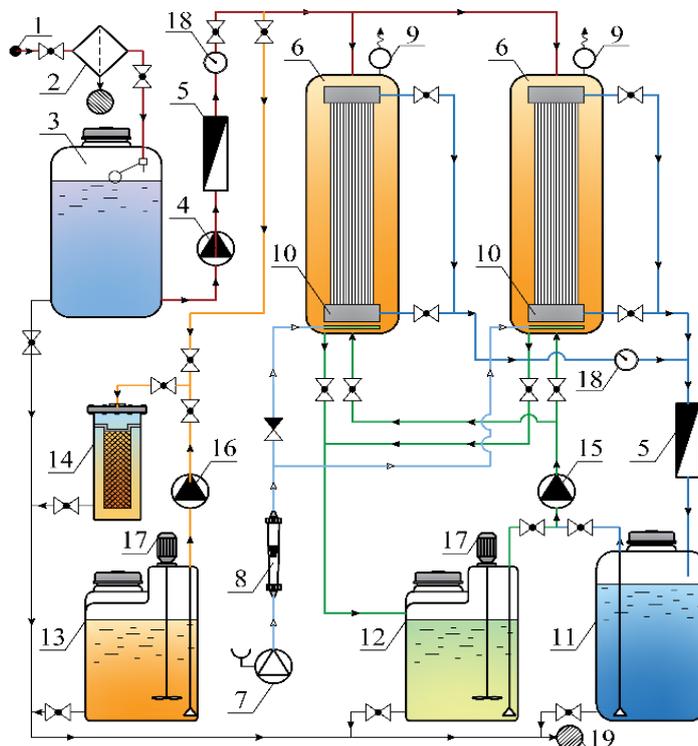


Рис. 3. – Принципиальная технологическая схема очистки сероводородных природных вод железно-каталитическим окислением сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем:

1 – подача исходной воды; 2 – самопромывной сетчатый фильтр; 3 – бак разрыва струи; насос повышения давления; 5 –расходомер; 6 – реактор-окислитель; 7 – компрессор; 8 – ротаметр; 9 – воздухоотводчик; 10 – ультрафильтрационный разделитель; 11 – бак чистой воды; 12 – бак щавелевой кислоты; 13 – бак приготовления рабочего раствора гидроксида железа (III); 14 – мешочный фильтр; 15 – насос подачи регенерационного раствора щавелевой кислоты и промывной воды; 16 – насос перекачки рабочего раствора гидроксида железа (III); 17 – миксер; 18 – манометр; 19 – сброс в канализационную сеть.

Рекомендуемые технологические параметры разработанной технологии железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем представлены в таблице 1.

Таблица №1

Рекомендуемые параметры технологии очистки сероводородных природных вод железо-каталитическим окислением сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем

№ п/п	Технологический параметр	Ед. измерения	Значения
1	Концентрация сероводорода в подземной воде	мг/дм ³	0,1 - 50
2	рН исходной воды	ед. рН	6,0 – 9,0
3	Удельный съем с мембраны	л·ч/м ²	8,0 – 16,0
4	Тип мембран	-	Половолоконные
5	Материал УФ- мембран	-	Полиэфир-, полиэстер-сульфон, керамика
6	Концентрация гидроксида железа в реакторе-окислителе	г/дм ³	0,5 – 3,0
7	рН среды в реакторе-окислителе	ед. рН	6,0 – 9,0
8	Удельный расход воздуха подаваемого в реактор-окислитель.	м ³ /м ³ воды	0,3 – 1,0
9	Время контакта в реакторе-окислителе	ч	0,25 – 1,0
10	Температура исходной воды и реакционной среды	°С	5 – 30
11	Время использования раствора гидроксида железа (III)	мес.	1 – 3
12	Продолжительность фильтроцикла между регенерацией мембран	сут.	30

Заключение

Разработанная по результатам научно-исследовательских работ технология железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем обладает простотой в эксплуатации, малым количеством периферийного оборудования и высокой скоростью протекающих процессов, а также не имеет побочных продуктов и полностью безопасна в отношении окружающей среды.

Предложенные технологические параметры экспериментально получены и подтверждены использованием утвержденных научно-обоснованных методов анализа, применением метрологически аттестованных приборов и оборудования, большим объемом экспериментальных данных и их высокой сходимостью с расчетными значениями. Представленное решение может быть рекомендовано к применению на объектах водоподготовки для целей водоснабжения предприятий, малых населённых мест и индивидуальных домовладений.

Финансирование работы

Технология разработана и экспериментально исследована при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта «Аспиранты» по договору №20-35-90048\20 на тему «Исследование гомогенного каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем».

Литература

1. Джигола, Л. А., Шакирова В. В., Садомцева О. С. Токсическое воздействие серы и ее производных на организм человека // Астраханский вестник экологического образования. – 2019. – № 1(49). – С. 152-160.
2. Бандман А. Л., Волкова Н.В., Грехова Г.А., Гудзовский Г.А., Давыдова В.И., Дворкин Э.А., Дубейковская Л.С., Ивин Б.А., Кацнельсон Б.А., Кротов Ю.А., Мникина Н.А., Михеев М.И., Москвин А.В., Неизвестнова Е.М., Русин В.Я., Селюжицкий Г.В., Семцова В.В., Филов В.А. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VIII групп: справ. / под общ. ред. В. А. Филова – Ленинград: Химия, 1989. – 292 с.

3. Марьяш, С. А., Дровозова Т. И., Дровозова Г. С. Технические решения очистки подземных вод, содержащих сероводород // Инженерный вестник Дона, 2018, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2018/4969

4. Линевиц, С. Н. Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод / Москва: Стройиздат, 1987. - 88 с.

5. Козырев Д. П., Купцов И. Г. Удаление сероводорода из артезианских вод посредством гидрата окиси железа с последующей их регенерацией // Москва : Гостоптехиздат, 1946. – 28 с.

6. Черкесов А. Ю. Очистка сернисто-щелочных сточных вод нефтеоргсинтеза от сероводорода: Дисс. ... канд. техн. наук. - Волгоград, Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет - ГУВП, 2015. 173 с.

7. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.

8. Орлов Н.С. Ультра- и микрофильтрация: учебное пособие./ – М. РХТУ им. Менделеева, 2014. – 117с.

9. Фесенко, Л. Н., Щукин С. А., Черкесов А. Ю. Исследование гомогенного каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем // Инженерный вестник Дона. – 2021. – № 8. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2021/7133

10. Startsev A.N., Kruglyakova O.V., Chesalov YU. A., Paukshtis E.A., Avdeev V.I., Ruzankin S. Ph. , Zhdanov A.A., Molina I. YU., Plyasova L.M. Low-temperature catalytic decomposition of hydrogen sulfide on metal catalysts under layer of solvent // Journal of Sulfur Chemistry. – 2016. – Vol. 37. – No 2. – P. 229-240. – DOI 10.1080/17415993.2015.1126593. – EDN WLLSIJ.

11. Poulton S.W., Krom M.D., Rijn J.V., Raiswell R. The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems // Water Research. – 2002. – Vol. 36. – No 4. – P. 825-834. – EDN ASKPZB.

References

1. Dzhigola L. A., Shakirova V. V., Sodomceva O. S. Astrahanskij vestnik jekologicheskogo obrazovanija. 2019. № 1(49). p. 152-160.
2. Bandman A. L., Volkova N.V., Grehova G.A., Gudzovskij G.A., Davydova V.I., Dvorkin Je.A., Dubejkovskaja L.S., Ivin B.A., Kacnel'son B.A., Krotov Ju.A., Mnikina N.A., Miheev M.I., Moskvин A.V., Neizvestnova E.M., Rusin V.Ja., Seljuzhickij G.V., Semcova V.V., Filov V.A. Vrednye himicheskie veshhestva. Neorganicheskie soedinenija jelementov V VIII grupp [Harmful chemicals. Inorganic compounds of elements of groups V VIII]: sprav. pod obshh. red. V. A. Filova. Leningrad: Himija, 1989. 292 p.
3. Mar`yash, S. A., Drovovozova T. I., Drovovozova G. S. Inzhenerny`j vestnik Dona, 2018, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2018/4969
4. Linevich, S. N. Kompleksnaja obrabotka i racional'noe ispol'zovanie serovodorodsoderzhashhih prirodnyh i stochnyh vod [Complex treatment and rational use of hydrogen sulfide-containing natural and waste waters] Moskva: Strojizdat, 1987. 88 p.
5. Kozyrev D. P., Kupcov I. G. Udalenie serovodoroda iz artezijskix vod posredstvom gidrata okisi zheleza s posledujushhej ih regeneraciej [Removal of hydrogen sulfide from artesian waters by means of iron oxide hydrate with their subsequent regeneration] Moskva: Gostoptehizdat, 1946. 28 p.
6. Cherkesov A. Yu. Ochistka sernisto-shhelochny`x stochny`x vod nefteorgsinteza ot serovodoroda [Purification of sulphurous-alkaline wastewater from petroorgsintez from hydrogen sulfide]: dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata texnicheskix nauk: 05.23.04 Cherkesov A. Yu; [Mesto



- zashhity` : Volgogradskij gosudarstvenny`j arxitekturo-stroitel`ny`j universitet GUVPO].Volgograd, 2015. 173 p.
7. Vodopodgotovka [Water treatment]: Spravochnik. Pod red. d.t.n., dejstvitel'nogo chlena Akademii promyshlennoj jekologii S.E. Belikova. M.: Akva-Term, 2007. 240 p.
 8. Orlov N.S. Ul'tra i mikrofil'tracija [Ultra- and microfiltration]: uchebnoe posobie. M. RHTU im. Mendeleeva, 2014. 117 p.
 9. Fesenko L. N., Shhukin S. A., Cherkosov A. Ju. Inzhenernyj vestnik Dona. 2021. № 8. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2021/7133
 10. Startsev A.N., Kruglyakova O.V., Chesalov YU. A., Paukshtis E.A., Avdeev V.I., Ruzankin S. PH., Zhdanov A.A., Molina I. YU., Plyasova L.M. Journal of Sulfur Chemistry. 2016. Vol. 37. No 2. p. 229-240. DOI 10.1080/17415993.2015.1126593. EDN WLLSIJ.
 11. Poulton S.W., Krom M.D., Rijn J.V., Raiswell R. Water Research. 2002. Vol. 36. No 4. pp. 825-834. EDN ASKPZB.