

Влияние водородного показателя среды на железо-каталитическое окисление сероводорода природных вод

А.Ю. Черкесов, С.А. Щукин, Ю.С. Щукина, Ю.В. Черкесова

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

Аннотация: В статье представлены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния водородного показателя среды на железо-каталитическое окисление сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем в диапазоне рН от 6,0 до 10,0 при дозах катализатора $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 100, 500 и 1000 мг/дм³. Полученные результаты позволяют оптимизировать работу одного из современных технологических решений в области подготовки подземных сероводородных вод, основанного на методе железо-каталитического окисления и ультрафильтрации.

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

Введение

Очистка природных вод от сероводорода ($\sum\text{H}_2\text{S}$) – одно из традиционных направлений водоподготовки, которым вот уже более 70 лет занимаются ученые Новочеркасского политехнического института. Сегодня на кафедре «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды» ведутся систематические исследования по нескольким направлениям удаления сероводорода из природных растворов, одним из которых является железо-каталитическое окисление [1,2].

Использование сероводородных вод, имеющих широкое распространение на территории РФ, без их предварительной очистки не допустимо в виду ряда отрицательных свойств $\sum\text{H}_2\text{S}$ [3,4].

Применение метода железо-каталитического окисления в очистке подземных вод от сероводорода для хозяйственно-питьевых целей представляет научный, а самое главное практический интерес. Так, в рамках многочисленных исследований на кафедре было разработано новое технологическое решение по очистке природных сероводородсодержащих

вод железо-каталитическим окислением в реакторе с ультрафильтрационным разделителем (рис. 1).

В основе технологии лежит использование недефицитного и недорогого реагента – железного коагулянта (FeCl_3) и кислорода воздуха – практически неограниченного ресурса [5,6]. Кроме того, химизм протекающих процессов с ультрафильтрационным разделением потоков [7,8] позволяет многократно использовать один и тот же катализатор – гидроксид железа (III), тем самым делая технологию возобновляемой и безотходной [9,10].

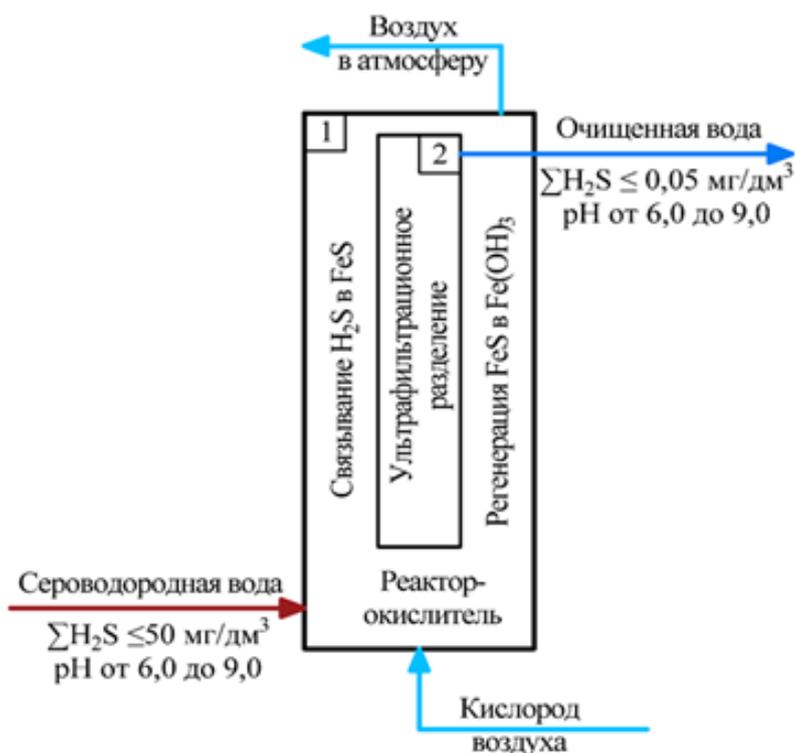


Рис. 1. – Принципиальная схема удаления сероводорода методом железо-каталитического окисления в реакторе с ультрафильтрационным разделителем: 1 – реактор-окислитель; 2 – ультрафильтрационный элемент

Одним из главных технологических параметров, в данном случае, влияющих на степень удаления $\Sigma \text{H}_2\text{S}$ из воды, является водородный показатель среды – pH. В рамках изучения и оптимизации технологического процесса железо-каталитического окисления сероводорода кислородом

воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем была проведена серия экспериментальных исследований.

Цель работы – исследование влияния водородного показателя среды на эффективность железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем в диапазоне рН от 6,0 до 10,0 при дозах катализатора $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 100, 500 и 1000 мг/дм³.

Материалы и методы исследований

Исследования проводили в лабораторных условиях на экспериментальной установке в проточном (динамическом) режиме (рис.2).

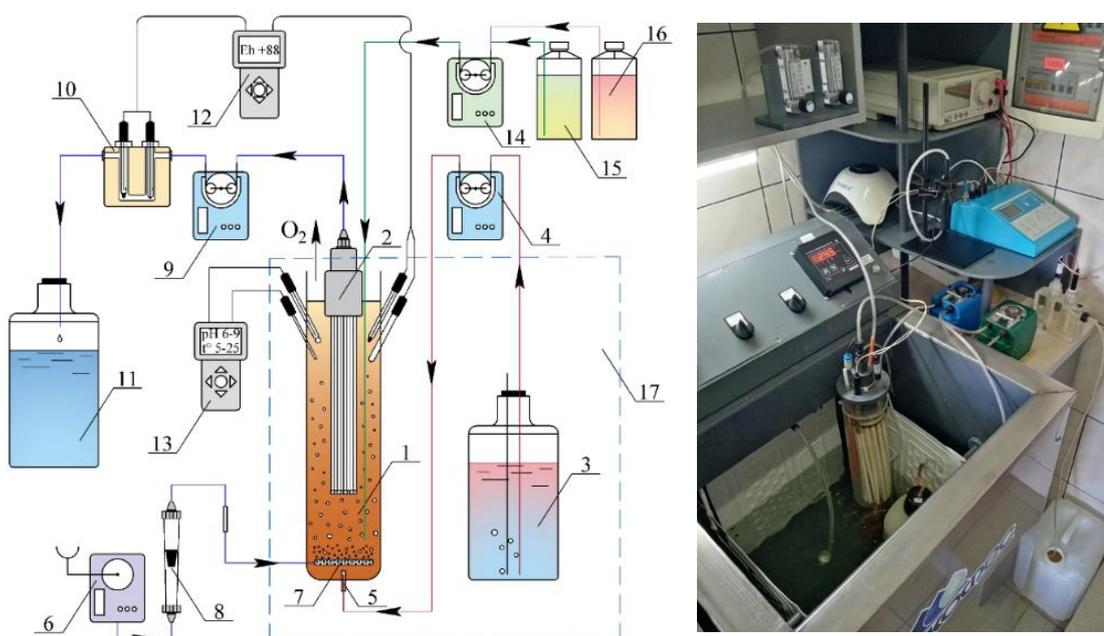


Рис. 2. – Схема и фотография экспериментальной установки: 1 – реактор; 2 – ультрафильтрационный модуль; 3 – бак с сероводородсодержащей водой; 4 – насос подачи воды; 5 – дистрибьютор; 6 – компрессор; 7 – фильтр; 8 – ротаметр; 9 – насос отбора очищенной воды; 10 – проточная редокс-ячейка; 11 – бак очищенной воды; 12 – милливольтметр; 13 – рН-метр; 14 – насос-дозатор для коррекции рН; 15 – ёмкость с 0,001Н раствором соляной кислоты; 16 – ёмкость с 0,001Н раствором гидроксида натрия; 17 – зона крио-термостатирования

В качестве объекта исследований выступала модельная вода, содержащая сероводород.

В ходе проведения исследований работу на экспериментальной установке осуществляли в следующем порядке: модельную сероводородную воду из расходного бака (1) подавали перистальтическим насосом (2) в нижнюю зону реактора-окислителя (3) через дистрибьютор (4). После железо-каталитического окисления сероводорода очищенную воду отделяли от реакционной среды через ультрафильтрационный модуль (5) перистальтическим насосом (6). Отбираемый пермеат пропускали через проточную редокс-ячейку для определения окислительно-восстановительного потенциала среды и после аккумулировали в баке очищенной воды (7). Для регенерации образующихся в процессе связывания сероводорода сульфидов железа (FeS) до первоначальных гидроксидов железа III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) в нижнюю часть реактора-окислителя компрессором (8) через фильтр (9) подавали кислород воздуха. Расход воздуха контролировали ротаметром (10). Редокс потенциал и рН среды в реакторе-окислителе измеряли и фиксировали встроенными в него электродами, подключенными к милливольтметру (11) и рН метру (12) соответственно. Так как большинство реакций окисления сероводорода сопровождается выделением ионов водорода или гидроксидов [7] то для поддержания стабильного рН среды в реактор-окислитель перистальтическим насосом (13) дозировали 0,001Н растворы соляной кислоты (14) или гидроксида натрия (15). Для поддержания постоянной температуры бак исходной воды и реактор-окислитель помещали в зону крио-термостатирования (16).

Результаты исследований

Серию экспериментов в промежутке рН среды от 6,0 до 10,0 с шагом 0,5 единиц и дозах катализатора $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равных 100 мг/дм^3 (минимальная стехиометрическая доза катализатора для связывания $50 \text{ мг } \sum \text{H}_2\text{S}$), 500 и

1000 мг/дм³ выполняли при следующих постоянных технологических параметрах:

- концентрация $\sum\text{H}_2\text{S}$ в модельной воде – 50,0 мг/дм³ ($\pm 1,0$ мг/дм³);
- время пребывания очищаемой воды в реакторе-окислителе – 0,25 ч;
- удельный съём с ультрафильтрационной мембраны – 15 л·ч/м²;
- удельный расход воздуха – 0,3 дм³ на дм³ очищаемой воды;
- температура среды 20,0 °С ($\pm 0,1$ °С).

Модельную сероводородсодержащую воду готовили на дистиллированной воде с растворением в ней 9-водного сернистого натрия марки ч.д.а. Раствор гидроксида железа (III) получали в дистиллированной воде в результате осаждения в ней 6-водного треххлористого железа марки ч.д.а. и 1 н раствора гидроксида натрия с образованием устойчивой взвеси $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Концентрацию $\sum\text{H}_2\text{S}$ в очищенной воде при его содержании $\leq 1,5$ мг/дм³ определяли фотометрическим методом по РД 5.24.450-2010. При концентрации $\sum\text{H}_2\text{S}$ в воде $\geq 1,5$ мг/дм³ унифицированным методом раздельного определения S^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при их совместном присутствии [8].

Полученные в ходе экспериментальных исследований зависимости величины остаточного $\sum\text{H}_2\text{S}$ от рН среды при дозах катализатора 100, 500 и 1000 мг/дм³ представлены в виде графиков на рисунке 3.

Согласно полученным графикам, влияние рН на остаточное содержание $\sum\text{H}_2\text{S}$ в пермеате имеет выраженный нелинейный характер независимо от дозы катализатора и может быть отображено в достаточной степени точно только степенной функцией ($R^2 \geq 0,9$).

В экспериментах со стехиометрической дозой катализатора 100 мг/дм³ (кривая 1) было установлено, что вне зависимости от исследуемой величины рН остаточное содержание $\sum\text{H}_2\text{S}$ в пермеате превышало ПДК, предусмотренную для хозяйственно-питьевой воды, равную 0,05 мг/дм³ по

H_2S [9]. Увеличение дозы катализатора до 500 мг/дм^3 (кривая 2) позволило достигнуть остаточного содержания $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ в пермеате менее $0,05 \text{ мг/дм}^3$ при рН от 6,0 до 7,0 единиц. При этом эффект очистки в диапазоне рН от 7,0 до 9,0 составлял не менее 97,7 %, что является высоким показателем и отображает окислительную способность технологии.

Вне зависимости от дозы катализатора в реакторе-окислителе, полученные зависимости имеют аналогичную динамику. Наибольшим образом рН оказывает влияние на эффективность железо-каталитического окисления при смещении среды в сторону слабощелочной и щелочной.

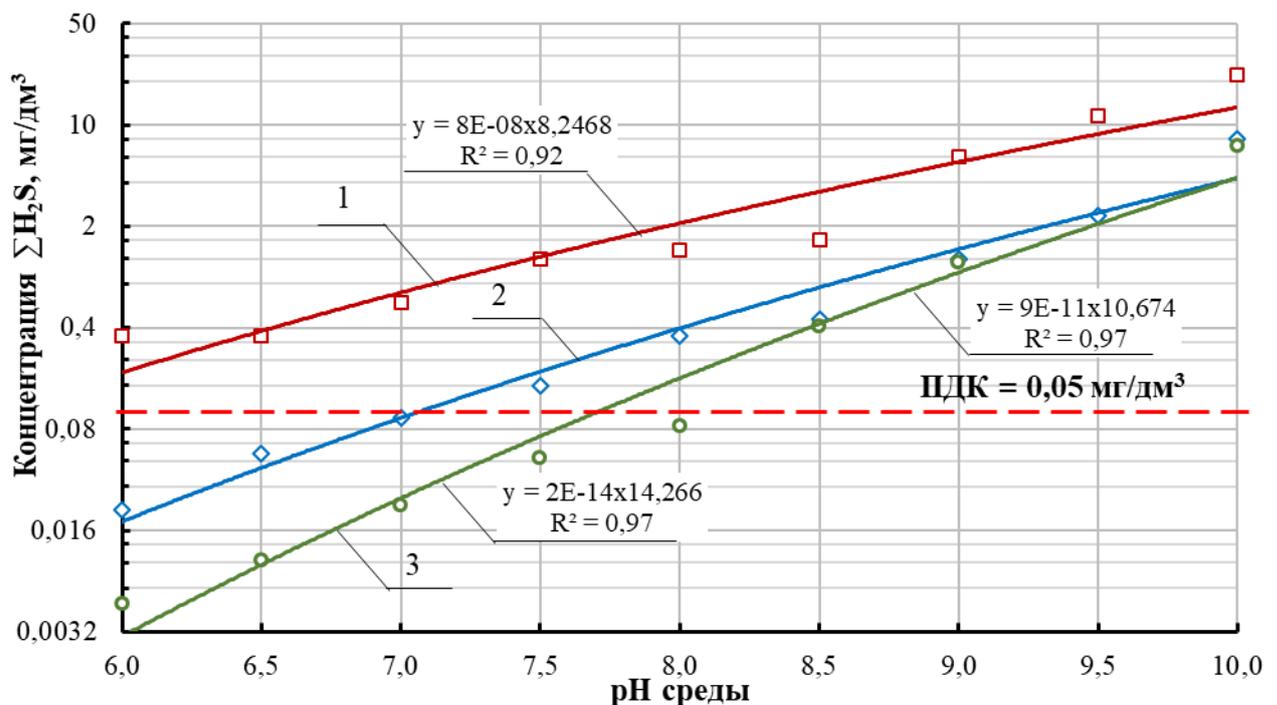


Рис. 3. – Зависимость величины остаточного $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ от рН среды при дозах катализатора, мг/дм^3 : 1 – 100; 2 – 500; 3 – 1000

Последнее связано с тем, что концентрация ионов $[\text{Fe}^{3+}]$, способных активно вступать в реакцию с сероводородом в растворе обусловлена величиной рН и само по себе носит линейный характер, следовательно, скорость образования сульфида железа в слабощелочной и щелочной среде будет протекать менее интенсивно, чем в нейтральной и слабокислой.

Оценку эффективности и полноты связывания сероводорода в нерастворимый сульфид железа (II) а также протекающих в реакторе-окислителе донорно-акцепторных взаимодействий выполняли методом редоксометрии. Для исследуемого диапазона рН, на рисунках 5 и 6 представлены зависимости изменения окислительно-восстановительного потенциала среды в реакторе-окислителе во времени очистки при дозах катализатора 100 (стехиометрическая доза) и 1000 мг/дм³ соответственно.

Из приведенных графиков следует, что изменение рН среды от слабощелочной до слабокислой и увеличение дозы катализатора влечет за собой постепенное смещение редок системы в сторону окислительной. В свою очередь, зафиксированные отрицательные значения окислительно-восстановительного потенциала реакционной среды (менее 0 мВ) свидетельствуют о наличии несвязанного сероводорода в следствии недостаточной концентрации ионов $[Fe^{3+}]$ в реакторе окислителе либо их малой активности в слабощелочной и щелочной средах (рис.4 и 5).

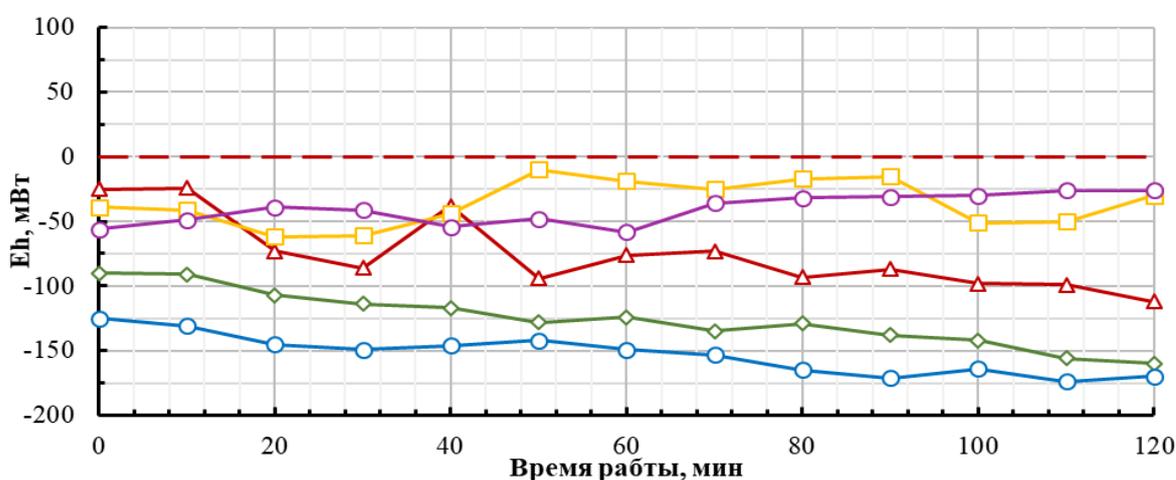


Рис. 4. – Зависимость окислительно-восстановительного потенциала среды в реакторе-окислителе при дозе катализатора 100 мг/дм³ и рН:

1 – 6,0; 2 – 7,0; 3 – 8,0; 4 – 9,0; 5 – 10,0

В последнем случае, рН среды возможно компенсировать увеличением доз гидроксида железа в системе.

Кроме pH и дозы катализатора, немаловажным фактором является время пребывания сероводородной воды в реакторе-окислителе, принятое в представленных исследованиях равным 0,25 ч. Проведенная серия экспериментов была выполнена на границе нижнего значения времени контакта [10].

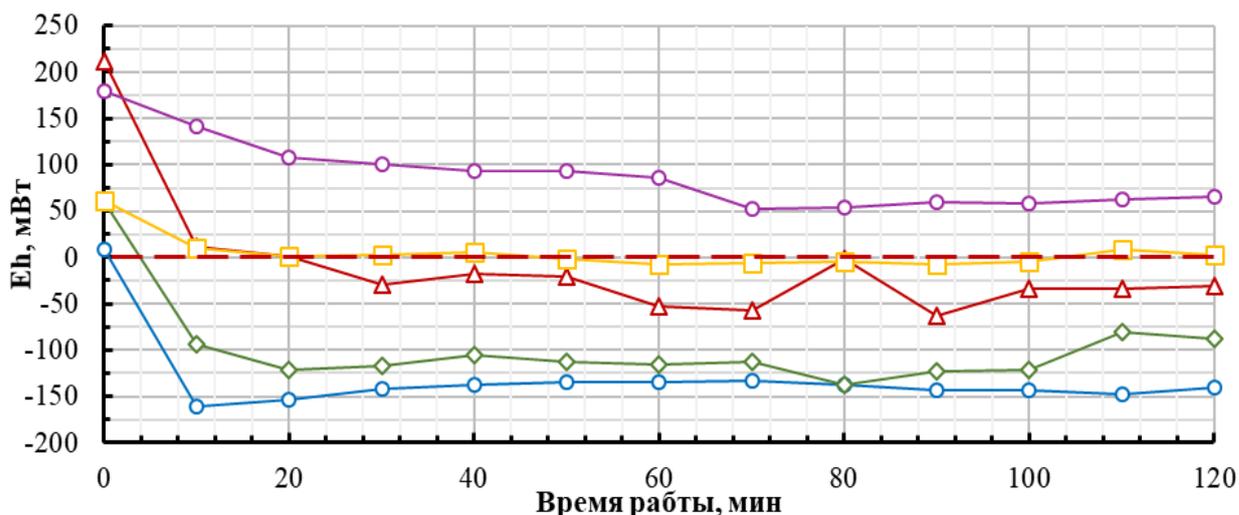


Рис. 5. – Зависимость окислительно-восстановительного потенциала среды в реакторе-окислителе при дозе катализатора 1000 мг/дм³ и pH:

1 – 6,0; 2 – 7,0; 3 – 8,0; 4 – 9,0; 5 – 10,0

Увеличение продолжительности железо-каталитического окисления также будет способствовать росту эффекта очистки воды от сероводорода, что позволяет оптимизировать работу технологии в условиях слабощелочной и щелочной среды.

Выводы

На основании проведенных экспериментальных исследований по изучению влияния водородного показателя среды на железо-каталитическое окисление сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем в диапазоне pH от 6,0 до 10,0 при дозах катализатора Fe(OH)₃ – 100, 500 и 1000 мг/дм³ возможно сделать следующие выводы:

- 1) влияние рН на остаточное содержание $\sum\text{H}_2\text{S}$ в пермеате имеет выраженный нелинейный характер и независимо от дозы катализатора может быть отображено в достаточной степени точно только степенной функцией с достоверностью аппроксимации $R^2 \geq 0,9$;
- 2) наилучший эффект очистки воды от сероводорода в заданных экспериментом условиях был достигнут при дозе катализатора 1000 мг/дм^3 (кривая 3). В диапазоне рН от 6,0 до 8,0 единиц, остаточное содержание сероводорода в воде не превышало ПДК;
- 3) скорость образования сульфида железа в слабощелочной и щелочной среде протекает менее интенсивно, чем в нейтральной и слабокислой;
- 4) для оптимизации работы технологии в условиях слабощелочной и щелочной среды необходимо увеличение времени пребывания сероводородной воды в реакторе-окислителе;
- 5) результаты исследований подтвердили высокую окислительную способность железо-каталитической технологии, позволяющей очищать природные воды с содержанием $\sum\text{H}_2\text{S}$ до 50 мг/дм^3 для хозяйственно-питьевых целей.

Финансирование работы

Фрагмент результатов экспериментальных исследований, представленных в статье, выполнен в рамках гранта «Аспиранты» от Российского фонда фундаментальных исследований по договору №20-35-90048\20 на тему: «Исследование гомогенного каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем».

Литература

1. 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.

2. 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

3. 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.

4. 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.

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

6. Козырев Д. П., Купцов И. Г. Удаление сероводорода из артезианских вод посредством гидрата окиси железа с последующей их регенерацией // Москва: Гостоптехиздат, 1946. – 28 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. 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. – pp. 229-240. – DOI: 10.1080/17415993.2015.1126593. – EDN WLLSIJ.

10. 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. – pp. 825-834. – EDN ASKPZB.

References

1. 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 arxitekturno-stroitel`ny`j universitet GUVPO].Volgograd, 2015. 173 p.
2. Fesenko L. N., Shhukin S. A., Cherkesov A. Ju. Inzhenernyj vestnik Dona. 2021. № 8. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2021/7133.
3. Dzhigola L. A., Shakirova V. V., Sadomceva O. S. Astrahanskij vestnik jekologicheskogo obrazovanija. 2019. № 1(49). pp. 152-160.
4. 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.

5. Linevich, S. N. Kompleksnaja obrabotka i racional'noe ispol'zovanie serovodorodsoderzhashhih prirodnyh i stochnykh vod [Complex treatment and rational use of hydrogen sulfide-containing natural and waste waters]. Moskva: Strojizdat, 1987. 88 p.
6. Kozyrev D. P., Kupcov I. G. Udalenie serovodoroda iz artezijskikh 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.
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. 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. pp. 229-240. DOI: 10.1080/17415993.2015.1126593. EDN WLLSIJ.
10. Poulton S.W., Krom M.D., Rijn J.V., Raiswell R. Water Research. 2002. Vol. 36. № 4. pp. 825-834. EDN ASKPZB.