

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) ИМЕНИ М. И. ПЛАТОВА»**

На правах рукописи



ЩУКИН СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ СЕРОВОДОРОДНЫХ ВОД
ЖЕЛЕЗО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

2.1.4. Водоснабжение, канализация, строительные системы
охраны водных ресурсов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук,
Черкесов Аркадий Юльевич

Новочеркасск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ПРИРОДНЫЕ СЕРОВОДОРОДНЫЕ ВОДЫ. ПРОИСХОЖДЕНИЕ, РАСПРОСТРАНЕНИЕ, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ.....	11
1.1 Происхождение, распространение природных сероводородных вод.....	11
1.2 Формы сероводорода в подземной воде	15
1.3 Методы очистки воды от сероводорода.....	22
1.3.1 Физические	23
1.3.2 Биохимические	26
1.3.3 Физико-химические	28
1.4 Цель исследований и постановка задач	35
Выводы по первой главе.....	37
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ.....	38
2.1. Направление исследований.....	38
2.2. Предмет исследования.....	38
2.3. Схема экспериментальной установки	39
2.4. Методики проведения экспериментов	42
2.5. Критерии оценки эффективности удаления сероводорода из воды	44
2.6 Погрешности измерений	45
2.7 Методика обработки экспериментальных данных	45
Выводы по второй главе	47
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ СЕРОВОДОРОДНЫХ ВОД ЖЕЛЗО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	48
3.1 Результаты однофакторных экспериментов.....	48
3.1.1 Влияние массовой концентрации сероводорода в исходной воде на степень очистки	48
3.1.2 Влияние массовой концентрации гидроксида железа (III) на степень удаления сероводорода из воды	50

3.1.3 Влияние времени контакта очищаемой воды с гидроксидом железа (III) на степень удаления сероводорода.....	52
3.1.4 Влияние pH среды на степень удаления сероводорода из воды	54
3.1.5 Влияние удельного расхода кислорода воздуха на степень удаления сероводорода из воды	55
3.1.6 Влияние температуры на степень удаления сероводорода из воды	57
3.2 Результаты многофакторного эксперимента.....	57
3.3 Результаты определения продуктов окисления сероводорода в очищенной воде	61
Выводы по третьей главе.....	62
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	64
4.1 Основные закономерности железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков	64
4.1.1 Влияние концентрации гидроксида железа (III)	65
4.1.2 Влияние удельного расхода кислорода воздуха на степень удаления сероводорода из воды	67
4.1.3 Влияние температуры среды.....	70
4.1.4 Влияние водородного показателя среды	71
4.1.5 Влияние времени контакта.....	73
4.1.6 Химико-термодинамическая оценка окислительно-восстановительных процессов, протекающих при железо-каталитическом окислении сероводорода.....	74
4.2 Статистическая обработка и анализ результатов многофакторного эксперимента.....	84
4.3.1 Однореакторная технологическая схема	95
4.3.2 Технологическая схема с выносным реактором-окислителем.....	96
4.4 Результаты производственных исследований.....	98
Выводы по четвертой главе.....	104

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ СЕРОВОДОРОНЫХ ВОД И ОЦЕНКА ЕЁ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ	106
5.1. Очистка подземных вод от сероводорода железо-каталитическим методом	106
5.2. Описание технологического процесса	108
5.4. Техничко-экономическая оценка эффективности технологии.....	115
Выводы по пятой главе	123
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127
ПРИЛОЖЕНИЕ А	145
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ В	149
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	150
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	152
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. На ряде территорий Российской Федерации отсутствуют поверхностные источники воды для централизованного водоснабжения. В качестве альтернативы могут быть использованы подземные воды. Одним из наиболее распространённых веществ, присутствующих в артезианских водах, является сероводород, его концентрация может достигать десятки и сотни миллиграмм в литре и поэтому перед использованием таких вод для питьевых целей его необходимо удалить.

На практике очистку воды от сероводорода ведут с использованием реагентов-окислителей – хлора или озона, которые переводят его в молекулярную серу с последующим удалением из воды путём фильтрования с предварительной коагуляцией. Эта технология характеризуется высокой опасностью загрязнения окружающей среды, многостадийностью и, как следствие, высокой стоимостью очищенной воды.

Наиболее перспективным методом очистки таких вод, отвечающим современным требованиям экологии и обладающий высокими технико-экономическими показателями, является окисление кислородом воздуха сероводорода в присутствии катализатора и мембраны для разделения технологических потоков. Всё вышеизложенное и определяет актуальность диссертационной работы.

Диссертация выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта «Аспиранты» по теме «Исследование гомогенного каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем», договор № 20-35-90048.

Степень разработанности темы исследования. Основой для выполнения исследований очистки природных вод от сероводорода явились работы двух основных научных школ: Новочеркасской (НПИ) – Дуров С.А., Плешаков В.Д., Линевиц С.Н., Игнатенко С.И., Фесенко Л.Н., Бабаев А.А., Черкесов А.Ю., и Московской (ВОДГЕО) – Кастальский А.А., Клячко В.А., Алферова Л.А.,

Асс Г.Ю., Золотова Е.Ф., которыми были предложены различные подходы удаления сероводорода из природных растворов, даны объяснения физико-химических процессов его деструкции.

Объект исследования. Подземные сероводородсодержащие воды.

Предмет исследования. Закономерности влияния железосодержащего катализатора на очистку воды от сероводорода с использованием кислорода воздуха и мембранного разделения технологических потоков.

Цель работы. Научное обоснование, разработка и внедрение в природоохранную практику технологии очистки подземных вод от сероводорода для питьевого водоснабжения.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- изучить распространение природных сероводородных вод на территории Российской Федерации;
- выполнить анализ существующих методов и технологий очистки сероводородных природных вод;
- оценить возможность реализации процесса железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением технологических потоков;
- изучить влияние экспериментальных факторов на окисление сероводорода в присутствии железосодержащего катализатора и на основе их представить математическую модель изучаемого процесса для оценки остаточной концентрации удаляемого вещества;
- разработать технологию железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха при проведении процесса в реакторе с мембранным разделением технологических потоков и провести сравнительную экономическую оценку с применяемыми на практике.

Научная новизна:

- впервые разработана научная концепция, утверждающая возможность окисления сероводорода кислородом воздуха в присутствии катализатора в реакторе с мембранным разделением технологических потоков;

- установлены факторы, влияющие на окисление сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением технологических потоков в присутствии катализатора – гидроксида железа (III), необходимые для оптимизации технологического процесса;

- на основе лабораторных и производственных исследований впервые предложена ресурсосберегающая и экологически безопасная технология очистки природных сероводородных вод железо-каталитическим окислением кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением технологических потоков, обеспечивающая полное удаление сероводорода.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность применения железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением технологических потоков при очистке природных вод для хозяйственно-питьевых целей;

- изложены факты, доказывающие влияние катализатора на окисление сероводорода кислородом воздуха;

- изучена и подтверждена зависимость изменения остаточной концентрации сероводорода от основных технологических параметров процесса в присутствии катализатора;

- раскрыты существенные различия качественного состава продуктов в обработанной воде в зависимости от условий проведения процесса;

- впервые разработана технология удаления сероводорода, путём его окисления кислородом воздуха в присутствии катализатора, взамен использования опасных для окружающей среды веществ (хлор или озон);

- разработана и подтверждена на практике технология очистки природных сероводородных вод железо-каталитическим методом в реакторе с мембранным разделением технологических потоков, что существенно снижает стоимость обработки воды, исключая при этом загрязнение окружающей среды;

- даны рекомендации по выбору технологической схемы очистки воды от сероводорода с учётом её качества;

– на основании сравнения с известными технологиями доказана экономическая эффективность использования метода железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением технологических потоков.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач были проведены теоретические и экспериментальные исследования на модельных растворах реальных природных сероводородных вод в лабораторных и производственных условиях по стандартным методикам. Методическими основами экспериментальных исследований являлись: теоретические положения аналитической химии, исследования физико-химических свойств растворов с использованием унифицированных методов фотометрии, химического, качественного и количественного анализов. Обработка экспериментальных данных были выполнены с использованием компьютерных программных комплексов «MS Excel», «STATISTICA 10» и «MathCad».

Положения, выносимые на защиту:

– научное обоснование применения метода железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением потоков для очистки подземных вод от сероводорода;

– результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния различных факторов на эффективность очистки природных вод от сероводорода с использованием предлагаемого метода;

– технологическая схема очистки природных сероводородных вод железо-каталитическим методом учитывающая их качество и область применения;

– результаты технико-экономической оценки использования разработанной технологии в сравнении с известными.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность результатов обеспечивается большим объёмом экспериментального материала, полученного с использованием современных методов исследования и обработки исходных данных, применением сертифицированного оборудования и приборов. Показана воспроизводимость результатов исследований в лабораторных и

производственных условиях. Полученные результаты согласуются с фундаментальными представлениями в области очистки природных и сточных вод.

Область исследования соответствует требованиям паспорта научной специальности 2.1.4. «Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов» пункту 3 – «Метод очистки природных и сточных вод, технологические схемы и конструкции используемых сооружений, установок, аппаратов и механизмов» и пункту 7 – «Применение коагулянтов, флокулянтов, катализаторов, сорбентов и других реагентов для очистки сточных и природных вод, обработки шламов и осадков».

Апробация результатов исследования. Основные положения, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на международных научно-практических конференциях ЮРГПУ(НПИ) (г. Новочеркасск, 2016-2023 гг.), «ТЕХНОВОД» (г. Астрахань г. Москва, г. Сочи, г. Кисловодск, 2017, 2018, 2019, 2021, 2023 гг.), «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре» (ФГБОУ ВО СамГТУ, г. Самара, 2021-2023 гг.), «Яковлевские чтения» (НИУ МГСУ, г. Москва, 2017, 2019, 2020, 2023 гг.).

Разработанная технология внедрена ООО НПК «Аргентум-ЭКО» в качестве первоначального этапа водоподготовки перед обратноосмотическими установками; при очистке природных сероводородных вод в с. Марфинка, Матвеево-Курганского района Ростовской области; успешно применяется ООО НПП «ЭКОФЕС» при разработке и производстве блочно-модульных станций водоподготовки «КРИНИЦА», а также внедрены в учебный процесс кафедры «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды» в виде методических указаний и лабораторной установки.

Личный вклад автора состоит в разработке и создании экспериментальной базы, методов исследований, проведении научных исследований, обработке, систематизации полученных результатов и их апробации; выполнении технико-экономических расчётов и подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Автором лично получены следующие научные результаты:

- впервые установлена возможность вести очистку природных вод от сероводорода в одном объёме реактора с использованием железосодержащего катализатора и мембраны для отделения пермеата;
- данные о влиянии катализаторов на основе гидроксидов железа на окисление сероводорода кислородом воздуха;
- установлен механизм удаления сероводорода при железо-каталитическом окислении кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением технологических потоков;
- определены основные закономерности железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением потоков;
- получена математическая модель, описывающая влияние экспериментальных факторов на окисление сероводорода с использованием железосодержащего катализатора.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ общим объёмом 6,935 п.л. (вклад соискателя – 3,41 п.л.), в том числе 2 в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук, патентов РФ на изобретение – 1.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, списка литературы и приложений. Работа представлена на 159 страницах, включая 34 рисунка и 19 таблиц, 6 приложений, содержит 165 наименования источников литературы.

Благодарности. Автор выражает благодарность коллективу ООО НПП «ЭКОФЕС» г. Новочеркасск, а также научному руководителю, к.т.н. А.Ю. Черкесову, научным консультантам профессору, д.т.н. Л.Н. Фесенко, и к.т.н. С.И. Игнатенко чьи советы и консультации были весьма полезны в работе.

ГЛАВА 1. ПРИРОДНЫЕ СЕРОВОДОРОДНЫЕ ВОДЫ. ПРОИСХОЖДЕНИЕ, РАСПРОСТРАНЕНИЕ, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ

Сера – один из наиболее часто встречающихся химических элементов на планете. Как элемент–анионообразователь, сера, по своей распространённости в земной коре занимает второе место после кислорода. В водных источниках природного происхождения сера в общем объёме химических элементов находится на шестом месте и представлена отношением изотопов $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ в виде соединений, таких как: S^{2-} , S^0 , SO_2^0 , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} [1,2].

В результате обширных геохимических и биологических процессов, происходящих в поверхностных и в особенности подземных водах одним из распространённых образований серы, является *сероводород*. Использование сероводородных вод ввиду ряда отрицательных свойств H_2S , относящегося ко второму классу опасности, без их предварительного кондиционирования на территории РФ запрещено и строго регламентируется санитарно-эпидемиологическими правилами и нормами.

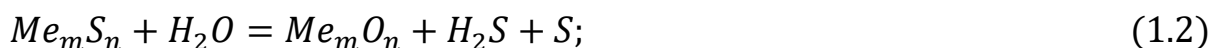
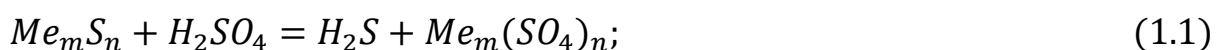
1.1 Происхождение, распространение природных сероводородных вод

Сероводород один из биогенных элементов, часто встречающихся в природе, в частности, в поверхностных и подземных водах.

Наличие сероводорода в поверхностных водах обусловлено, как правило, анаэробными процессами и сопутствующей им сульфатредукцией. В природных водах они протекают, в основном, в донных отложениях водотоков и водоёмов, а также при разложении живых организмов и продуктов их жизнедеятельности. Биосинтез сероводорода при таких процессах в поверхностных водоисточниках незначителен, а его концентрация в воде редко достигает $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Сам по себе сероводород летуч. Благодаря большой площади зеркала воды поверхностных водотоков и водоёмов он легко окисляется кислородом воздуха до серы или её оксидов. Более высокие концентрации сероводорода встречаются в поверхностных водах, соприкасающихся с границами засоленных почв, торфяников, болот, в иловых осадках, донных отложениях рек, озёр и морей [3,4].

Более распространённой природной водой, содержащей сероводород, является подземная. Наличие и формирование сероводорода в подземных источниках в современном представлении связано, в основном, с биохимической сульфатредукцией, протекающей в морских осадочных толщах. Исключением являются горизонты подземных вод, имеющих наличие водообмена, что, в свою очередь, исключает наличие реликтовых сероводородных вод. Присутствие сульфидов, в последнем случае, является современным процессом, протекающим в ходе биогенных или абиогенных процессов. В независимости от типа образования сероводорода все это – различные стадии общего круговорота серы. При этом, вследствие высокой растворимости сероводорода в воде, наибольшая по масштабам миграция его осуществляется в подземной гидросфере.

К абиогенным процессам формирования сероводорода относят такие процессы, как окисление сульфидных руд при воздействии экзогенных факторов (1.1), гидролитическое разложение сернистых металлов термальными водами или водяным паром (1.2) и высокотемпературное термохимическое восстановление сульфатов водородами, углеводородами при давлении свыше 100 бар (1.3) [8]:



Окисление сульфидных руд под действием экзогенных факторов может протекать на открытых месторождениях угля и металлических руд. В результате взаимодействия кислорода воздуха и атмосферных осадков образуются кислые инфильтрационные воды, ведущие к чисто химическому образованию сероводорода в пластах. Количество сероводорода, сформированного химическим путём, от его общего количества невелико, а данный процесс характерен только залежам металлических руд, угля и углеводородов. Образование сероводородных вод в результате разложения сульфидных руд под воздействием водяного пара происходит в тектонически нарушенных зонах. Концентрация сероводорода в таких водах, как правило, не превышает 20 мг/дм³ в то время, как при гидротермальном химическом восстановлении сульфатов и высоком давлении,

образуются сульфидные воды с концентрацией от 20 мг/дм³ до нескольких десятков граммов на литр. Таким образом, абиогенное происхождение сероводородных подземных вод имеет своё место и осуществляется как результат реакции восстановления осадочных сульфатов. В общем объёме сероводородные воды абиогенного происхождения составляют небольшую часть от их общих запасов и ограничены территориально. Ведущую роль в формировании сероводородных подземных вод занимают сульфидные воды биогенного происхождения [5,6].

По мнению многих авторов [3,5,6,8], биохимическая сульфатредукция является превалирующим фактором генерации сероводорода в межпластовых водах. Устойчивый качественный состав подземных вод, в совокупности с наличием избыточного количества сульфатов, обеспечивают благоприятную среду для развития сульфатредуцирующих бактерий. Так, уже при наличии в воде небольшого количества органических веществ и сульфатов (≈ 10 мг/дм³) возможно протекание этого процесса. Помимо присутствия сульфатов и органического сырья количество сероводорода, генерируемого сульфатредукцией в водоносных пластах, зависит от минерализации воды и её температуры. Как правило, именно они регламентируют условия жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий. Немаловажным фактором в развитии процесса сульфатредукции является наличие движения воды водоносных горизонтах. Только при достаточном водообмене возможна полноценная сульфатредукция. Наличие сероводорода в изолированных водных объёмах результат реликтовых биохимических процессов. [7].

Сероводородные воды – один из распространённых типов подземных вод в России и мире. На территории России они формируются, как правило, в артезианских бассейнах, определённых геоструктурных зонах, гидрогеологических массивах и складчатых областях [6,8]. Глубина залегания сероводородных вод имеет широкий диапазон значений, начиная от нескольких метров и заканчивая, в некоторых случаях, на глубине 4,5 – 5 км. Глубина залегания сульфидных вод влияет на их физико-химические свойства: солесодержание, pH ,

окислительно-восстановительный потенциал (Eh), температуру и кратность водообмена. Общая минерализация в подземных сероводородных водах имеет достаточно широкий диапазон – начиная от 20 мг/дм³ и заканчивая рассолами с концентрацией

500 – 600 г/дм³. Наиболее полно процесс формирования сульфидных вод изложен в монографии Г.Н. Плотниковой [8]. Известно несколько классификаций сероводородных вод. Согласно классификации В. В. Иванова и Г. А. Невраева [9] сероводородные воды разделяются по составу анионов и катионов минеральной воды и формируют 6 основных групп. Так же известна классификация сероводородных вод по содержанию биологически активных компонентов, разделённая на 11 групп [10,11].

Из данных, представленных в [8,9,10,11], следует, что подземные сероводородсодержащие воды имеют широкое распространение и встречаются практически во всех регионах России. Преимущественно, сероводородные природные воды представлены хлоридно-натриевым типом с содержанием $\sum H_2S$ от 0,1 до 650 мг/дм³, минерализацией от 0,1 до 250 г/дм³ и pH среды от 4,0 до 9,2.

Наибольшая часть подземных вод платформенных структур содержит сероводород в виде растворенного, газообразного сероводорода и гидросульфид-иона, реже в виде сульфидов. Концентрация сероводорода в подземных водах меняется в зависимости от районирования и вида гидрогеологической структуры.

На сегодняшний день наиболее полно изучены и разведаны гидрогеологические структуры, территориально расположенные в пределах Восточно-Европейской равнины, Кавказской и Волго-уральской областей, что обусловлено плотностью населения и масштабами промышленного производства так или иначе связанного с объёмами добываемой воды. В то же время проводимые ранее исследования формирования и распространения сероводородных подземных вод практически не затрагивали гидрогеологические структуры Сибирского и Дальневосточного регионов. Согласно ряду исследований, прогнозируемые запасы подземных вод для этих территорий оцениваются в 25 млн. м³/сут и более [12,13], а степень разведанности ресурсов подземных вод при этом не превышает и 10 %.

Поскольку одним из условий формирования сероводородных вод является наличие в земных недрах металлических руд или углеводородов, то малая изученность подземных водоисточников в совокупности с большим количеством разнообразных полезных ископаемых в Сибирском и Дальневосточном федеральных округах с высокой степенью вероятности только подтверждают присутствие и сероводородных вод в общем объёме запасов и этих регионов, а не только в восточно-европейской и южной частях страны.

Независимо от генезиса, частично связанного с географическим расположением гидрогеологических структур, сероводородные воды имеют сложную термодинамическую систему. Сероводород в природных растворах представлен молекулярной (H_2S) и растворенной формами (HS^- и S^{2-}). Обладая высокой неустойчивостью и сильными восстановительными свойствами сероводород способен образовывать различные оксиды серы, сопутствующие цепным и сопряжённым реакциям его окисления кислородом, а также их производные.

1.2 Формы сероводорода в подземной воде

Сероводородными водами традиционно принято называть воды, содержащие слабую двухосновную кислоту H_2S . Сам по себе сероводород – газ, не имеющий цвета и обладающий характерным запахом «тухлых яиц» [14]. Молекула сероводорода в 1,19 раза тяжелее воздуха. Сероводород относится к хорошо растворимым газам [15]. При парциальном давлении $P = 1,0$ атм. и температуре $0^\circ C$ его растворимость в воде составляет около $7,03$ г/дм³.

Сероводород как слабая двухосновная кислота в водных растворах при константе ионизации $K_1 = 8,9 \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$ диссоциирует в две ступени [16].



При этом константа диссоциации сероводородной кислоты первой ступени в интервале температур от 18 до $45^\circ C$ уточняется уравнением:

$$K_1 = (0,063 \cdot t + 0,02) \cdot 10^{-7},$$

Равновесие форм сероводорода в природных водах с минерализацией до $3,0 \text{ г/дм}^3$, где ионная сила раствора незначительна, константы диссоциации K_1 и K_2 в сочетании с величиной pH можно представить в виде диаграммы как в интервале от 18°C до 45°C , так и с достаточной приближённой от 0°C до 50°C [17] (рисунок 1.1).

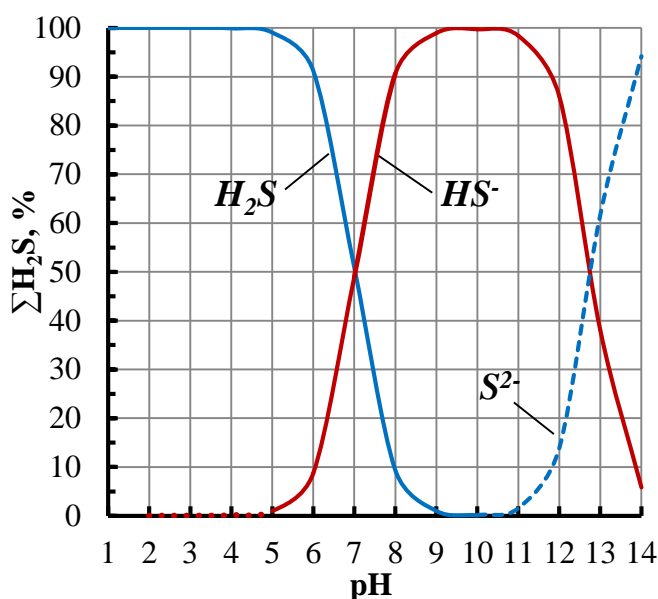


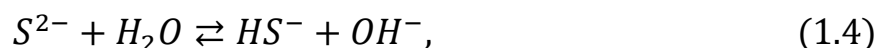
Рисунок 1.1 – Диаграмма равновесия форм сероводородной кислоты в зависимости от pH раствора

Сумма форм соединений $[H_2S]$, $[HS^-]$, $[S^{2-}]$ приравнивается к 1 или 100% и обозначают как ΣH_2S .

Любой водный раствор, содержащий молекулярный сероводород, гидросульфиды или сульфиды образует сложную термодинамическую систему и, как правило, сопровождается индуцированными цепными или сопряжёнными реакциями с растворённым в воде кислородом.

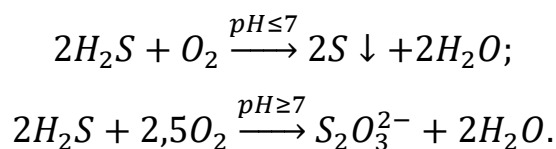
Исходя из pH раствора и констант ионизации сероводородной кислоты воду, содержащую H_2S возможно разделить на несколько типов: сероводородные, содержащие только молекулярный H_2S ($pH \leq 4,5$); сероводородно-гидросульфидные, H_2S / HS^- ($pH = 4,5 \div 7,0$); гидросульфидно-сероводородные, HS^- / H_2S ($pH = 7,0 \div 10,0$); гидросульфидно-сульфидные HS^- / S^{2-} ($pH = 10,0 \div 14,0$).

В этом случае соотношение между концентрациями молекулярного сероводорода и его производных, (гидросульфид- и сульфид-ионов) зависит не только от pH , но и от ионной силы раствора. Так растворы сульфидов (S^{2-}) в результате гидролиза образуют щелочную среду:

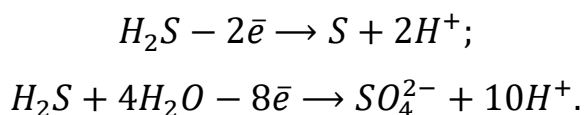


Образующаяся после реакции (1.4) сульфидная сера (S^{2-}) неустойчива в

окислительной среде и при контакте с кислородом в зависимости от pH окисляется до молекулярной серы или её оксидов:

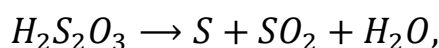


Сероводород относится к сравнительно сильным восстановителям, причём наиболее полно это свойство проявляется в кислой и нейтральной средах [18]:

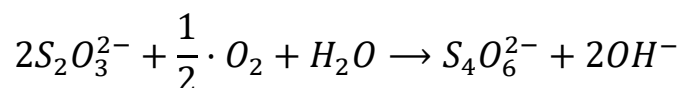


Наиболее распространёнными кислородсодержащими соединениями серы, сопутствующими гидролизу, после реакций цепного или сопряжённого окисления сероводорода и его производных, в воде являются тиосульфаты, сульфиты, сульфаты, и реже полиотионаты, выход которых зависит в первую очередь от pH среды, вида и количества окислителя, участвующего в окислительно-восстановительных реакциях.

Тиосульфаты – анионы сильной тиосернистой кислоты, обладающие высокой растворимостью в воде. Тиосульфаты в водных растворах не устойчивые соединения и при нормальных условиях разлагаются до коллоидной серы и её диоксида:



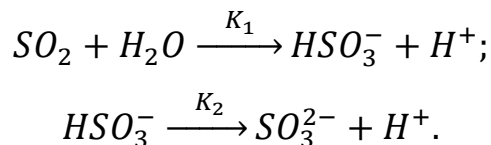
Отличительной особенностью тиосульфатов является наличие в молекуле атомов серы разной валентности, S^{2-} и S^{6+} , благодаря чему $S_2O_3^{2-}$ проявляет свойства слабого восстановителя. При контакте с кислородом воздуха тиосульфаты медленно окисляются до тетраионата:



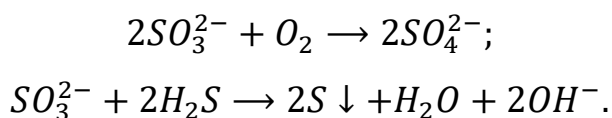
Тиосульфаты кроме восстановительных свойств склонны к реакциям комплексообразования, что позволяет увеличить подвижность ионов многих щёлочноземельных металлов в водных средах.

Сульфиты (SO_3^{2-}) – соли сернистой кислоты, содержащие производные от серы S^{4+} , могут существовать в двух формах: средней (нормальной) с общей

формулой $MeSO_3$ и кислотой, в виде гидросульфит-иона с общей формулой $MeHSO_3$. Образование сульфитов в водных растворах происходит при растворении диоксида серы (SO_2). При константах диссоциации $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ реакция идет до гидросульфита с последующим образованием сульфита при $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$:

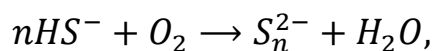


Состояние серы S^{4+} в водных растворах неустойчиво, вследствие чего сульфиты при контакте с кислородом легко окисляются до сульфатов, или восстанавливаются до коллоидной серы при наличии соответствующего акцептора, например, сероводорода, активного хлора, озона и т.д.



В последнем случае, в зависимости от среды водного раствора, восстановление сульфитов может протекать не только до серы, но и до тиосульфатов, политионатов и ряда других переменновалентных соединений серы.

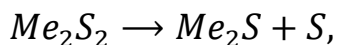
Кроме перечисленных выше кислородсодержащих соединений серы, образующиеся в индуктивной реакции гидросульфид-ионы в нейтральной среде, при последующем их взаимодействии с коллоидной серой могут гидролизироваться до полисульфидов. Такая реакция, как правило, протекает в условиях недостатка кислорода:



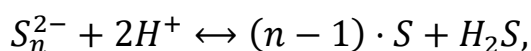
Полисульфиды водорода (сульфаны) – многосернистые соединения, с характерными свойствами присущими сильным кислотам. В то же время сульфаны в водных растворах крайне неустойчивые соединения. Ненасыщенные водные растворы, как правило, имеют цвета от бледно-жёлтого (S_2^{2-}) и до насыщенного красного (S_9^{2-}).

Полисульфиды выражаются общей формулой H_2S_n , где $n=2\div 23$. Одним из наиболее распространённых представителей группы сульфанов в водных средах

является персульфида (H_2S_2). Персульфид-бинарное соединение водорода с серой, где S_2^{2-} выступает в качестве как окислителя, так и восстановителя:



Растворы полисульфидов, как правило, имеют ярко выраженные восстановительные свойства. При взаимодействии сульфидов с кислородом в нейтральной среде реакция протекает до образования элементарной серы, при щелочной – до тиосульфата, реже до полиотионатов S_nO_6 . При взаимодействии со слабыми кислотами ($HClO$ и H_2CO_3) полисульфиды в водных растворах разлагаются до коллоидной серы, придающей воде белую, перламутровую опалесценцию и тем самым подчеркивая их неустойчивость:



Из приведённых соединений серы, участвующих во взаимных химических преобразованиях в природных водах (в большей степени подземных), преобладает молекулярный сероводород и (или) сульфаты, что обусловлено, в свою очередь, их кинетическими особенностями. При повышенных температурах, например, в гидротермах присутствуют также сульфиты, тиосульфаты и полисульфиды [19,20].

Таким образом, природные воды содержащие молекулярный сероводород, гидросульфиды или сульфиды изначально находятся в термодинамическом равновесии и любое вмешательство сопровождается целым рядом различных индуцированных цепных или сопряжённых реакций.

Ранее [21] уже предпринимались попытки по изучению состава сероводородных вод в результате достижения сложного термодинамического равновесия с учётом одновременного протекания нескольких реакций.

Наиболее полно химико-термодинамическая оценка различных соединений серы в водных растворах в системе $Eh - pH$, представлена в работе [13]. Исследования Гаррелса и Валенси [21] две альтернативные друг другу диаграммы, с областями устойчивости сероводорода и его продуктов реакций.

Химическое равновесие в сероводородных водах, в первую очередь, зависит от присутствия в них окислителей. Количественная оценка силы действия таких реакций определяется водородным показателем (pH) и окислительно-

восстановительным потенциалом (Eh).

Термодинамическая диаграмма соединений серы, в водных растворах по Гаррелсу (рис. 1.2 (1)) представлена только областью стабильных соединений серы таких как: H_2S , HS^- , S^{2-} , S^0 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , при этом активность форм определяется не давлением, как например, на диаграмме Пурбе, а суммарной концентрацией его производных.

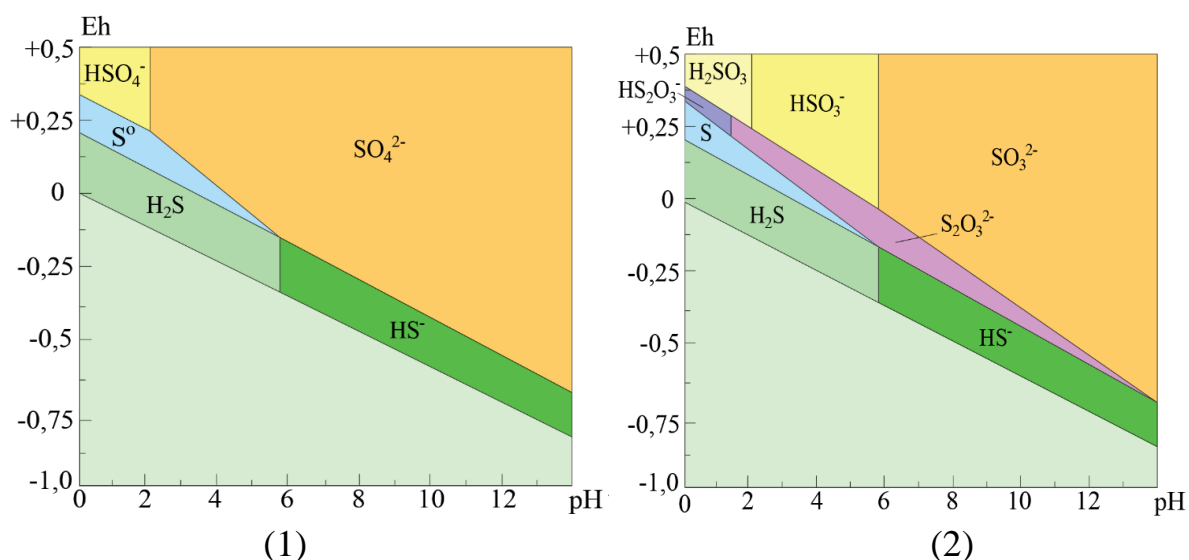


Рисунок 1.2 – Термодинамическая диаграмма соединений серы в водных растворах по Гаррелсу (1) и Валенси (2)

Несмотря на достаточно точную модель сложных равновесий, диаграмма Гаррелса не всегда соответствует фактическими данными [13]. Так, например, сравнительно устойчивая в широком диапазоне интервала значений pH и Eh самородная сера на диаграмме Гаррелса достаточно ограничена.

В качестве альтернативной модели термодинамической системы сложных равновесий серы в работе [13] представлена диаграмма Валенси (рис. 1.2 (2)), в большей степени приближенная к её реальным химическим свойствам и соединениям. Главное отличие модели Валенси заключается в замене индифферентного в отношении окислительно-восстановительных реакций с участием серы – сульфат-иона, на метастабильные соединения, такие как тиосульфаты $S_2O_3^{2-}$, $HS_2O_3^-$, $H_2S_2O_3$, H_2SO_4 , HSO_3^- и SO_3^{2-} . Как и в предыдущем случае диаграмма Валенси не является полным и верным отражением химических превращений серы, так как в сложных системах результат химических превращений определяется не только термодинамикой, но и кинетическими

затруднениями.

Исходя из рассмотренных термодинамических моделей нахождения серы, в том числе сероводорода в водных растворах, следует, что природа продуктов окисления в большей степени зависят от вида окислителя (Eh раствора окислителя), соотношения концентраций H_2S и самого окислителя, а также от водородного показателя среды раствора и наличия в термодинамической системе катализатора.

Таким образом, обобщая приведённые литературные выкладки, можно отметить следующее:

- независимо от вида окислителя при его недостатке в водных растворах с pH менее 6,0 окисление сероводорода преимущественно протекает до S^0 , при избытке до S^0 и её оксидов, таких как $S_2O_3^{2-}$ и SO_4^{2-} ;

- при pH близком к нейтральному (6,5 – 7,5) продуктами окисления в водных растворах выступают преимущественно сложные смеси продуктов, включающие многосернистые соединения, такие как S_n^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_nO_6^{2-}$, SO_4^{2-} , количественное соотношение между которыми сложно прогнозировать;

- в щелочной среде, при pH более 9,0 окислительный процесс вновь упрощается, при низких концентрациях окислителя образуются, в основном, полисульфиды, при средних – смесь ($S_n^{2-} + S_2O_3^{2-}$), а при высоких – $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-} .

Литературный анализ возможных форм нахождения сероводорода в природных водах, в том числе подземной, и его реакционно-термодинамическая оценка могут сыграть важную роль в познании механизмов превращения серосодержащих соединений, придать неформальный характер и наглядность термодинамическому анализу многих необратимых окислительно-восстановительных химических и физико-химических превращений.

Несмотря на многообразие окисленных форм сероводорода не стоит преувеличивать возможности ранее предложенных диаграмм, рассчитанных только на качественную оценку основных соединений серы, особенно для выбора и обоснования метода деструкции сероводорода.

1.3 Методы очистки воды от сероводорода

Необходимость удаления сероводорода из воды перед её использованием обусловлена рядом отрицательных свойств H_2S , таких как токсичность по отношению к здоровью человека [22,23], высокая коррозионная активность и неприятный запах [24,25,26]. Согласно СанПиН 1.2.3685-21 [22] концентрация молекулярного сероводорода в воде, используемой для хозяйственно-питьевого водоснабжения не должна превышать $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

В результате многолетних исследований и поиску новых методов и технологий очистки сероводородных вод накоплена и сформирована широкая теоретическая и практическая база. Существенный вклад в развитие теории и практики удаления сероводорода из воды внесли труды С.А. Дурова, А.А. Кастальского, В.Д. Плешакова, С.Н. Линевича, Л.А. Алфёровой, Г.Ю. Асса, С.И. Игнатенко, Л.Н. Фесенко, Т.А. Будыкиной, А.А. Бабаева, А.Ю. Черкесова и других.

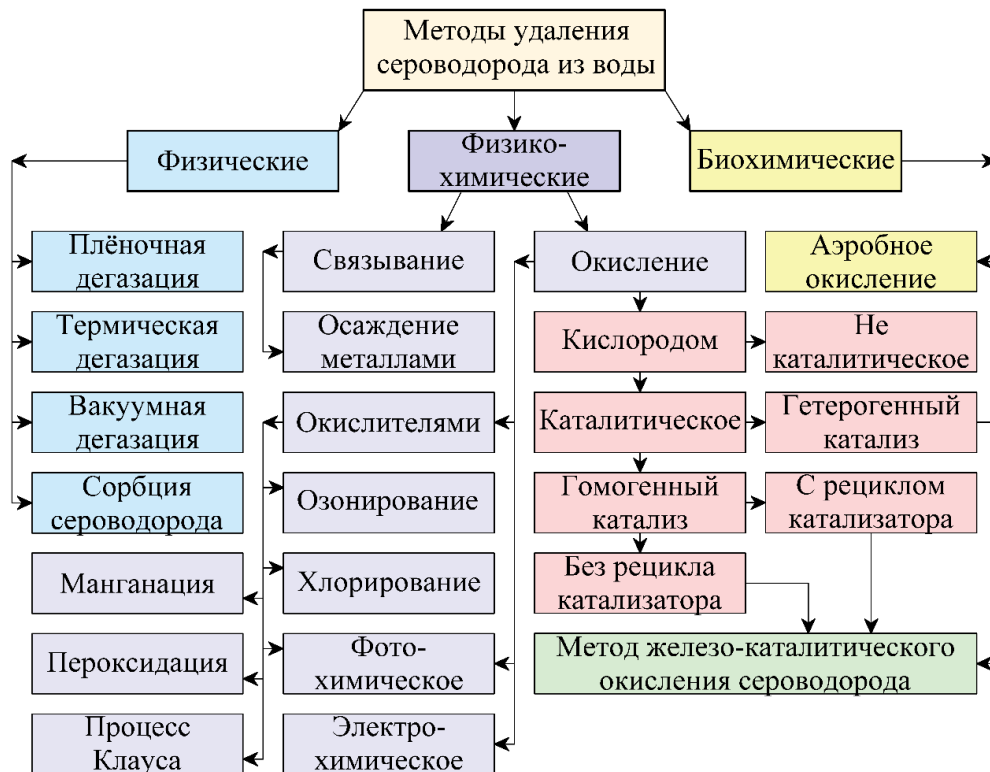


Рисунок 1.3 – Классификация методов удаления сероводорода из воды [33]

Существуют несколько классификаций методов удаления сероводорода [27,28,29]. Из числа предлагаемых различными авторами

классификаций [30,31,32], наиболее полной и развёрнутой представляется классификация, изложенная в монографии Л.Н. Фесенко [33]. В работе способы удаления сероводорода классифицированы на три основных метода, а именно на: физический, физико-химический и биохимический (рисунок 1.3).

1.3.1 Физические

Физические методы удаления сероводорода развиваются по двум направлениям: путём дегазации [34,35]; и сорбции на поверхности активной загрузки.

Наиболее применяемыми видами дегазации являются термический, вакуумный, аэрационный, барботажный и плёночный способ обработки воды.

Термическая дегазация основана на изменении растворимости сероводорода в воде за счёт повышения её температуры. Так, при нагревании воды от 0 до 30°C концентрации сероводорода снижается более чем в 2 – 3 раза, а при повышении температуры до 100°C приближается к нулю. Термическая дегазация ранее применялась как самостоятельный способ очистки воды от сероводорода, так и в комбинации с вакуумной дегазацией, разряженное давление в которой позволяет понизить растворимость сероводорода в воде при меньших температурах.

В производственных условиях термическая и вакуумная дегазация воды не получила широкого применения, так как имеет ряд существенных недостатков, таких как:

- высокие энергопотребление и эксплуатационные расходы, связанные с необходимостью создания вакуума и подогрева воды;
- сложность устройства и эксплуатации оборудования и аппаратуры;
- вторичное загрязнение атмосферы отходящим от дегазатора сероводородом;

Большее распространение получил метод аэрационной обработки сероводородсодержащей воды. В основе метода лежит взаимодействие развитой поверхности контакта сероводородной воды с кислородом воздуха, в котором парциальное давление сероводорода, как правило, близко к нулю. Аэрационная

дегазация выполняется в аппаратах с принудительной или естественной аэрацией. Для этого используют плёночные (с насадками различной формы), струйно-плёночные, пенные или барботажные дегазаторы.

Одними из первых очистку сероводородных вод на дегазаторах пленочного и барботажного типов исследовали А.А. Кастальский и В.А. Клячко [36,37]. Авторами было установлено, что наибольший эффект при удалении сероводорода из воды достигался на дегазаторе с насадкой из колец Рашига, работающего в условиях противотока воды и воздуха, нагнетаемого воздуходувкой.

Более простым способом удаления H_2S с тем же принципом действия является каскадирование или разбрызгивание воды без принудительной аэрации. В ряде случаев промышленное удаление сероводорода из воды осуществляется при помощи многоступенчатых переливов или обычных водопроводных градилен с деревянной хордовой или иной насадкой [27,28,39].

Характеризуя способ дегазационной обработки сероводородной воды в целом можно отметить ряд общих существенных недостатков:

- при любом способе дегазационной обработки сероводородной воды происходит вторичное загрязнение окружающей среды выбросами газообразного сероводорода, предельно-допустимая концентрация которого в воздухе рабочей зоны не должна превышать 10 мг/м^3 , населённых мест $\geq 0,008 \text{ мг/м}^3$ [22];
- дегазация сероводорода возможна только при его нахождении в воде в газообразной форме (pH воды $\leq 7,5$);
- полное удаление сероводорода из воды достигается при pH воды $\leq 4,5$ [39], следовательно, практически всегда необходимо подкисление воды с последующей ей стабилизационной обработкой;
- метод аэрационной дегазации сероводородных вод эффективен при очистке природных вод с содержанием $H_2S \leq 2 \div 5 \text{ мг/дм}^3$ [32,39,40];
- попутное дегазации каталитическое окисление H_2S кислородом воздуха приводит к образованию коллоидной серы, придающей очищенной воде молочно-белую опалесценцию и мутность, в следствие чего возникает необходимость её осветления и обесцвечивания [32].

Одним из других физико-химических методов очистки воды от сероводорода является его адсорбция на поверхности активных загрузок. При этом удаление достигается за счёт концентрирования H_2S на поверхности сорбента.

Адсорбция сероводорода имеет химическую и физическую природу. В начале протекает химическая реакция между веществом адсорбтива (H_2S) и адсорбента с последующим образованием серы и её оксидов. Затем происходит физическая адсорбция под действием молекулярных, или Вандерваальсовых сил, и может быть обратима. Под действием этих сил сероводород стремится занять всю поверхность адсорбента, с другой стороны этому препятствует противоположный процесс – десорбция. Десорбция вызвана, как и диффузия, стремлением к равномерному распределению вещества в объеме вследствие теплового движения. В конечном итоге, между концентрацией адсорбтива в объёме и концентрацией его на поверхности адсорбента должно установиться равновесие [41].

Учитывая сложность термодинамической системы растворенного в воде сероводорода и разнообразие протекающих цепных или сопряжённых реакций при его гидролизе природа адсорбции H_2S , очевидно, имеет смешанный характер, с преобладанием физических процессов в начале цикла и химических в конце.

Наиболее известным способом сорбционного удаления сероводорода является динамическая адсорбция (фильтрование через адсорбционную загрузку). В качестве адсорбентов чаще всего рекомендуют к применению древесные или каменные активированные угли [42,43,47], ион-селективные смолы, модифицированные фильтрующие материалы [44,45], ряд природных сорбентов [46,47] и, иногда, отходы промышленных производств [48,49]. Реже в практике используется способ адсорбции в статическом режиме, где адсорбент дозируется в воду в виде пульпы (как пример – углевание воды), а после контакта с адсорбтивом удаляется отстаиванием или фильтрованием [38].

Метод сорбционного удаления сероводорода технологически относительно прост и не требует сложного специального вспомогательного оборудования, чем заслужил внимание водоснабжающих организаций в последние годы. К основным

недостаткам способа следует отнести:

- низкую эффективность очистки воды (не более 80%) при концентрациях сероводорода более 3 – 5 мг/дм³ [40];
- необходимость периодической замены и/или постоянной регенерации адсорбента;
- высокая стоимость адсорбентов;
- образование сложно утилизируемых промывных и отводимых регенерационных вод, содержащих коллоидную серу [32,42];

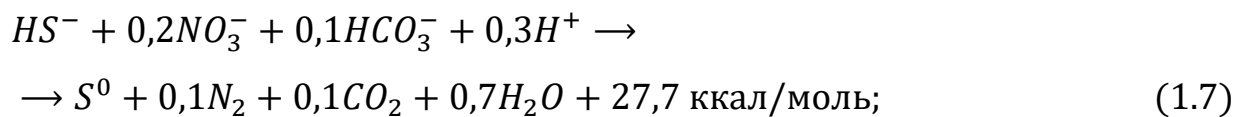
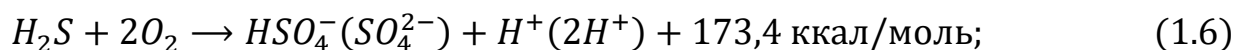
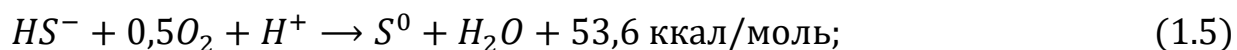
1.3.2 Биохимические

Принцип биохимической очистки воды от сероводорода основан на жизнедеятельности микроорганизмов, окисляющих сероводород. Согласно литературным данным известны две группы серобактерий, продуцирующие сероводород (гнилостные, сульфатредуцирующие, серовосстанавливающие) и окисляющие его и другие неорганические соединения серы [50]. В свою очередь серобактерии по физиологической природе делятся на:

- тионовые бактерии, выделяющие из клетки коллоидную серу как продукт промежуточного окисления сероводорода, тиосульфатов и сульфитов;
- бесцветные серобактерии, накапливающие серу как продукта протекания ферментации внутри клеток;
- окрашенные бактерии, осуществляющие процессы фотосинтеза с использованием восстановленных соединений серы в качестве доноров водорода [43].

Поскольку основой биохимического удаления сероводорода из воды является принцип окисления H_2S серобактериями, то наибольший интерес представляют стехиометрические и термодинамические характеристики ферментативного окисления восстановленных соединений серы.

Согласно данным [43,51] биохимическое удаление сероводорода из воды может быть осуществлено по четырём направлениям с протеканием следующих реакций:



Из перечисленных биохимических реакций в технологиях очистки воды от сероводорода практическое применение нашла только реакция (1.5), так как остальные имеют ряд недостатков, не позволяющих их адаптировать под процессы водоподготовки. В реакции (1.6) биохимическое окисление H_2S протекает при низких значениях pH (<5), следовательно, она сложно осуществима в технологиях очистки воды. В реакции (1.7) необходимо обеспечить анаэробные условия с высоким содержанием в воде нитратов, что трудно реализуемо в связи с интенсивно протекающими в бескислородной среде процессами нитрат- и сульфат редукиции. В последней реакции (1.8) для осуществления ферментативного окисления сероводорода необходимо поддержание постоянного притока световой энергии. Кроме того, реакция сопровождается интенсивным приростом избыточной биомассы [32]. Более подробно реакции бактериального окисления неорганических соединений серы, а также физиологические и экологические особенности серобактерий рассмотрены в работах [51,52].

Впервые возможность микробиологического окисления сероводорода была установлена С.Н. Вернадским в 1885 году [53]. Применение биохимических процессов для окисления сероводорода в целях очистки воды нашло себя только в 1950-х годах. Первым в СССР, в Новочеркасском политехническом институте, предложил и практически осуществил процесс биохимического удаления сероводорода В.Д. Плешаков [54]. В качестве сооружения для очистки воды от сероводорода использовался биофильтр с принудительной аэрацией – аэрофильтр. Удаление H_2S из воды на аэрофильтре достигается тремя параллельно протекающими процессами, десорбцией сероводорода принудительной аэрацией, каталитическим окислением сероводорода кислородом воздуха и его последующим микробиологическим окислением на образующейся биопленке из

серобактерий [55].

Последующее развитие метод биохимической очистки воды от сероводорода получил во ВНИИ ВОДГЕО. Исследования проводились на моделях азротенков-смесителей, биофильтров с искусственной и естественной аэрацией [55]. В более поздние годы В.А. Клячко, Г.Ю. Ассом и О.Л. Левентоном [56] был разработан новый способ биохимической очистки сероводородных вод с применением аэрофильтра с затопленной загрузкой – биореактором.

Характеризуя биохимический метод очистки сероводородных вод [57,58,59] следует отметить ряд его недостатков, ограничивающих применение данного способа в виду следующих обстоятельств:

- загрязнение окружающей среды частично выдуваемым сероводородом [32, 54];
- небольшие скорости протекания процесса и, как следствие, необходимость создания больших по объёмам сооружений [60, 61];
- при очистке воды с концентрацией H_2S до 20 мг/дм³ требуется дополнительное введение питательных сред и биогенных добавок;
- увеличение мутности воды вследствие образования коллоидной серы;
- биохимическое окисление сероводорода технологически сложный процесс, требующий высокой квалификации эксплуатирующего персонала.

1.3.3 Физико-химические

Сущность физико-химического метода удаления сероводорода заключается в его химическом окислении или связывании в нерастворимую фазу с последующим выделением продуктов реакции из воды отстаиванием, флотацией или фильтрованием. Получение акцептора сероводорода может быть реализовано путём его добавления в исходную воду или же его прямым синтезом в обрабатываемой воде.

На сегодняшний день известны несколько способов окисления сероводорода, а именно: реагентное окисление [63] (введение готового окислителя в воду), электрохимическое [64], фотохимическое, при помощи ультрафиолетового

излучения [78,65], и окисление кислородом воздуха [66,67]. Химическое окисление практически всегда протекает с деструкцией сероводорода с образованием элементарной серы при недостатке окислителя, и до оксидов серы при его избытке, таких как $S_xO_6^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др. [66,68].

В настоящее время наиболее широкое применение в качестве реагентов-окислителей получили хлорагенты такие как гипохлорит натрия, диоксид хлора, газообразный хлор, и реже хлорная известь. Кроме них в практике водоподготовки часто применяют для окисления сероводорода перманганат калия и двуокись марганца [69] озон [55,70], пероксид водорода [71].

Реагентное окисление сероводорода ввиду необходимости добавления больших доз самих окислителей [26,32,64], как правило, применяется при очистке природных вод с содержанием $\sum H_2S$ менее 10 мг/дм³. При водоподготовке сероводородных вод с содержанием $\sum H_2S$ более 10 мг/дм³ способ становится нецелесообразным с экономической точки зрения.

Кроме экономического ограничения применения реагентного способа имеется ряд и других недостатков:

- при введении реагента-окислителя в сероводородную воду образуется коллоидная сера, требующая дальнейшего выделения из воды сепарацией [72], фильтрованием [73], флотацией [74] и др. [39,55] (многостадийность технологии);
- большинство окислителей относятся к категории сильнодействующих ядов и требуют особых мер безопасности при их транспортировке, хранении и использовании;
- образование побочных продуктов в виде коллоидной серы, хлорорганических соединений, формальдегидов и осадков, содержащих тяжелые металлы.

Кроме реагентного окисления сероводорода протекание аналогичных процессов наблюдается и при электро- и фотохимической обработке воды. В первом случае окисление может происходить за счёт электрохимического синтеза на аноде ангидрида хлорноватистой кислоты из присутствующих в воде хлорид-ионов или генерацией кислорода [75] с последующим их взаимодействием с

сероводородом. Реакция электрохимического окисления H_2S может осуществляться как на гладких металлических электродах [76] так и на объемно-пористых анодах, например, из дроблённого антрацита, углеродно-волокнистых материалов, тканого углеграфита и др. Реализация электрохимического окисления сероводорода с гладкими электродами невозможна в виду низких плотностей тока необходимого для его окисления [64] и, как следствие, представляет больше теоретический интерес.

Что касается объёмно-пористых электродов то их применение позволяет существенно увеличить токи, необходимые для окисления H_2S до S^0 , однако в этом случае образующаяся молекулярная сера задерживается в объёме зернистого материала, что приводит к его колюматации и необходимости регулярно осуществлять интенсивную промывку загрузки. Ввиду больших расходов окислителей и низкого содержания хлорид-ионов в природных водах оба процесса связаны со значительным потреблением электроэнергии [64].

Фотохимическое окисление сероводорода и сульфидов более часто упоминается в технологиях очистки газоздушных сред [77], реже в водоподготовке [78]. Фотоокисление H_2S протекает при воздействии на сероводород УФ-излучением в диапазонах длин волн 100÷280 нм с последующим доокислением и адсорбцией продуктов реакции на слое сорбционно-каталитической загрузки [79] или по радикальному механизму и инициируются добавлением катализаторов или гидроксильными радикалами, образующимися с участием оксидов азота, углерода и серы [80].

Фотоокисление в области очистки воды в настоящее время мало изучено, а сам процесс сильно зависит от качества исходной воды. Кроме того, процесс ультрафиолетового облучения и превращения сероводорода протекает с небольшими скоростями, что ведёт к увеличению объёмов УФ-установок, количества ламп и энергозатрат.

Для удаления сероводорода при очистке воды может быть применен жидкофазный процесс Клауса [81], в котором окисление сероводорода осуществляется сернистым газом. Процесс реализуется в замкнутом

технологическом цикле, включающем два основных этапа. На первом этапе осуществляют термическое (пламенное) окисление сероводорода кислородом воздуха до диоксида серы SO_2 при температуре от 900 до 1350 °С. На втором этапе протекает каталитическое превращение сероводорода и диоксида серы до коллоидной серы. Процесс ведётся при температуре от 200 до 250 °С. В качестве катализаторов преимущественно используют бокситы и оксид алюминия [81]. Основным недостатком способа делающим его сложнореализуемым в схемах водоподготовки является многостадийность технологии, использование дорогостоящего химического оборудования для проведения пиролиза, а также потребление жидкого топлива для нагрева газа до температуры от 200 до 250 °С в специальных печах подогрева [82].

К ещё одним способам очистки сероводородных вод следует отнести окисление сероводорода кислородом воздуха [66,83]. Кислородное окисление H_2S может осуществляться как с применением катализаторов [84,85,86,87,88], так и без них. В свою очередь для окисления сероводорода кислородом воздуха могут быть использованы как гетерогенные (модифицированные) [89], так и гомогенные водорастворимые катализаторы на основе соединений переменновалентных металлов, таких как *Fe*, *Ni*, *Cr*, *Cu*, *Co*, и др. [90,91,92,93]. Получившие в практике процессы гетерогенного каталитического окисления сероводорода [94] с использованием фильтрующей загрузки как носителя модификации или катализаторов зернистого типа [95] протекают при температурах от 5 до 350 °С [94] в несколько ступеней и стадий (например Клаус-процесс). Использовать такого рода способ удаления сероводорода при его содержании более 3 – 5 мг/дм³ в водоподготовке экономически не целесообразно.

Известны способы гомогенного каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха с применением органических катализаторов, таких как антрахинондисульфокислота [96] или водных растворов хелатов многовалентных металлов [97,98]. Процессы ведутся с добавлением в воду большого объёма водорастворимого катализатора с предварительным насыщением кислородом. Главный недостаток гомогенного каталитического окисления – это высокая

стоимость применяемых реагентов и наличие остаточных концентраций катализатора в очищенной от сероводорода воде, в результате доочистки которой происходит безвозвратная потеря катализатора.

Некаталитическое окисление сероводорода кислородом в основном является сопутствующим процессом при дегазационной или каталитической обработке воды и в чистом виде сложно реализуемый. Практическое применение данного способа достигается контактом воды с кислородом при температуре $20 \div 200^\circ\text{C}$, $pH \geq 8,5$ и давлении в пределах 20 атмосфер. Процесс ведётся до полного перехода сульфидов в сульфаты через оксиды серы [99].

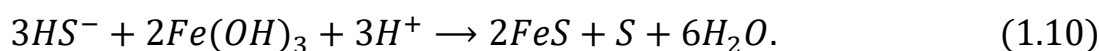
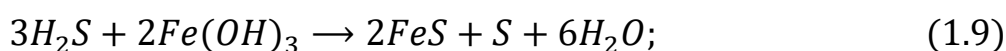
Не так давно процесс окисления сероводорода кислородом воздуха лёг в основу технологии очистки сероводородной воды методом сухой фильтрации через антрацитовую загрузку [100,101,102]. Простота технологии и не дефицитность используемых материалов делают технологию перспективной в области подготовки сероводородных вод, однако она тоже не лишена некоторых недостатков. При фильтровании воды через незатопленную загрузку идёт выделение сероводорода в окружающую атмосферу, а также образуются трудно очищаемые серосодержащие промывные воды. Кроме того, рекомендуемые скорости фильтрования относительно не высокие, что в итоге влияет на объёмы сооружений в сторону их увеличения [102].

Одним из альтернативных химических методов удаления сероводорода является его перевод в нерастворимую фазу. Связывание сероводорода или химическое осаждение основано на свойстве сульфидов образовывать с большинством металлов нерастворимые соединения [103,104,105] с последующим их выделением из воды в виде осадка [106,107,108,109]. Попытки обработки сероводородных вод соединениями металлов в России были предприняты ещё в конце 1929-1930-х годов. Первые работы, основанные на осаждении сульфидов тяжёлых металлов и получившие практическую реализацию, были проведены и внедрены П.Ф. Горбачевым для водоподготовки в г. Ейске [32]. В качестве металлсодержащего реагента первое время применялось техническое железо в виде стружки, являющейся отходом металлообрабатывающей промышленности,

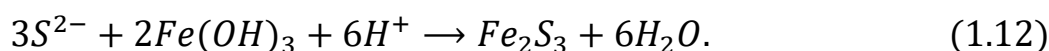
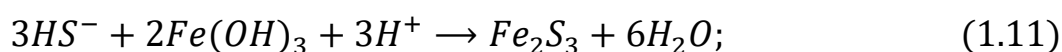
содержащей большое количество примесей углерода, фосфора и др. [32]. Реакции сероводорода с примесями придавали воде вторичное загрязнение и неприятный стойкий запах [110] в результате чего в поздние годы сероводородсодержащие воды обрабатывались коагулянтами на железной основе [111,112,113].

В то же время Д. Андерсоном был предложен, а Д.П. Козыревым и П.Г. Купцовым теоретически развит метод, заключающийся в фильтровании сероводородных вод через слой феррогеля или обработкой воды гидроксидом железа [112,113]. Последний вариант метода остаётся перспективным и сегодня.

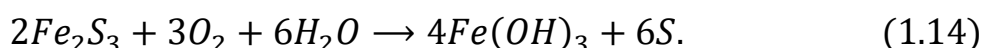
Предложенный метод железо-каталитического окисления сероводорода основан на переводе H_2S в нерастворимую форму трёхвалентным гидроксидом железа. Ниже представлено «классическое» описание процесса, где в слабокислой и нейтральных средах реакции протекают с образованием сульфида железа:



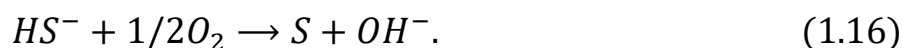
В щелочной среде с образованием трисульфида железа:



Образующийся в результате связывания сероводорода сульфид и трисульфид железа используется повторно после регенерации кислородом [117] воздуха:

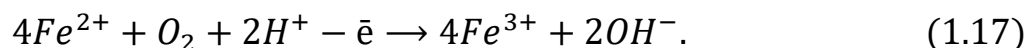


Регенерируемое железо может использоваться многократно путём его попеременного перевода в сульфид или трисульфид железа как в открытом, так и замкнутом процессе. В последнем случае железо может выступать в роли катализатора в результате чего параллельно с регенерацией сульфида железа будет протекать каталитическое окисление сероводорода кислородом воздуха:

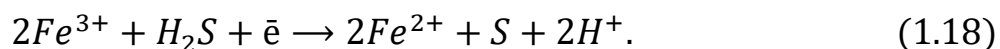


В зависимости от pH среды железо в процессе регенерации может принимать двух- и трехвалентное состояние. Последующее окисление двухвалентного железа

осуществляется за счёт того же подаваемого на регенерацию воздуха:



Окисленное железо вновь вступает в реакцию связывания с сероводородом:



Несмотря на то, что метод железо-каталитического окисления сероводорода, предложенный Козыревым и Купцовым, широко цитируется в научной литературе [32,55,112,113] при кондиционировании сероводородных вод, дальнейшего развития он так и не получил. Ограничения в использовании были обусловлены дефицитом железных коагулянтов, их качеством, а многократное использование одной и той же гидроокиси железа в некоторой степени лимитировалась постепенным ее насыщением серой, образующейся в каждом цикле и которую следовало было выводить из материального баланса.

Развитие химической промышленности в конце двадцатого века, в том числе производства коагулянтов, позволило в последующем использовать качественные, чистые и недорогие железные коагулянты ($FeSO_4$; $FeCl_3$ и др.). Не смотря на это связывание сероводорода водными оксидами железа, в том числе железными коагулянтами по-прежнему редко применяется и в зарубежных технологиях водоподготовки и газоочистки [114,115,116].

В России метод железо-каталитического окисления сульфидов относительно недавно был положен в основу технологии очистки высококонцентрированных сернисто-щелочных сточных вод [118,119,120]. Проведённые исследования показали высокую эффективность метода, однако применимость технологии в отношении очистки природных вод с невысокими концентрациями сероводорода из-за многостадийности процесса и необходимости кислотно-щелочной обработки экономически не конкурентоспособно в сравнении с известными способами.

Последующее развитие мембранных технологий очистки воды в последние годы позволяет не только пересмотреть отношение к применению метода железо-каталитического окисления в области очистки природных сероводородных вод, но и значительно упростить последующую технологию выделения используемого катализатора - гидроксида железа и образующихся коллоидной серы или её

оксидов. Так, мембранное разделение, в частности ультрафильтрация, позволяет объединить этапы связывания сероводорода, регенерации железа и их отделение от воды одновременно с разделением технологических потоков (рис.1.4).

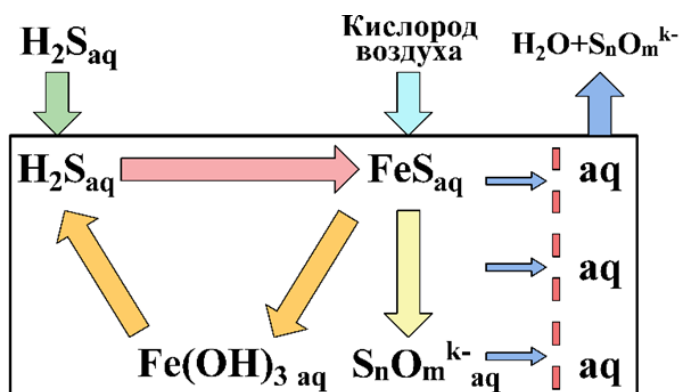


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха с мембранным разделением технологических потоков

Такой технологический симбиоз ставит метод железо-каталитического окисления в одно из самых перспективных направлений в области очистки сероводородных вод и открывает новые горизонты для дальнейшего развития научных основ теории процесса и поиску современных технологических решений его практической реализации.

1.4 Цель исследований и постановка задач

На основании проведённого анализа было установлено, что рассмотренные выше методы и технологии удаления сероводорода из воды в большей или меньшей степени многостадийны и высокочатратны. Как правило, все они в полной мере не удовлетворяют современным требованиям по экологической безопасности [22], предъявляемым на территории Российской Федерации, а сам процесс кондиционирования сероводородных вод следует решать в комплексе с мероприятиями по исключению загрязнения окружающей среды токсичными выбросами газообразного сероводорода, коллоидной серы и другими побочными продуктами водоочистки.

В результате изучения научно-технической литературы и сравнительного анализа существующих технологий очистки сероводородных вод установлено, что наиболее перспективным в этой области с теоретической и практической точек

зрения представляется метод железо-каталитического окисления сульфидов (ЖКО).

Основная цель работы заключается в изучении, теоретическом обосновании и практическом применении метода железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха, совмещённого с мембранными технологиям водоподготовки. Интеграция ультрафильтрационной мембраны в процесс ЖКО позволяет объединить в одну ступень этапы связывания сероводорода, регенерации железа и его отделения и тем самым адаптировать технологию под очистку природных вод. Протекающие каталитические реакции окисления сероводорода и образующейся молекулярной серы кислородом воздуха позволят безотходно очищать воду для хозяйственно-питьевых и технических целей.

Для выяснения закономерностей протекающих физико-химических взаимодействий в схеме железо-каталитического окисления сероводорода с ультрафильтрационным разделением потоков при очистке воды была сформулирована программа научных исследований, в которой для решения ставились следующие задачи:

- изучить распространение природных сероводородных вод на территории Российской Федерации;
- выполнить анализ существующих методов и технологий очистки сероводородных природных вод;
- оценить возможность реализации процесса железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением технологических потоков;
- изучить влияние экспериментальных факторов на окисление сероводорода в присутствии железосодержащего катализатора и на их основе составить математическую модель изучаемого процесса для оценки остаточной концентрации удаляемого вещества;
- разработать технологию железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха при проведении процесса в реакторе с

мембранным разделением технологических потоков и провести сравнительную экономическую оценку с применяемыми на практике.

Выводы по первой главе

1. Дефицит поверхностных вод и их низкое качество всё больше приводит к расширению использования подземных вод для хозяйственно питьевых целей. Большинство из них содержат сероводород, что препятствует их широкому использованию.

2. Отмечено, что по-прежнему нет экологичной и ресурсосберегающей технологии обработки породных сероводородных вод, что сдерживает развитие водохозяйственных комплексов, деятельность которых направлена на водоснабжение городского населения, промышленности и сельской местности.

3. Представлена физико-химическая характеристика природных сероводородных вод и предложен метод их очистки, основанный на железо-каталитическом окислении.

4. Очистка природных сероводородных вод железо-каталитическим методом с применением ультрафильтрационного разделения технологических потоков не изучена и требует обширного и глубокого исследования в этом направлении. Сформулированы цель и задачи научного исследования.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Направление исследований

Для решения поставленных задач необходимо исследовать и оценить возможность реализации процесса железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением технологических потоков. Изучить и проанализировать влияние экспериментальных факторов на окисление сероводорода в присутствии железосодержащего катализатора и на их основе составить математическую модель изучаемого процесса для оценки остаточной концентрации удаляемого вещества, разработать технологию железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха при проведении процесса в реакторе с мембранным разделением технологических потоков и провести сравнительную экономическую оценку с применяемыми на практике.

2.2. Предмет исследования

Предметом исследований *на этапе лабораторных испытаний* служила модельная вода с содержанием сероводорода в пересчёте на $\sum H_2S$ от 2 до 75 мг/дм³ ($\pm 0,1$ ед.), $pH = 6 \div 9$ ($\pm 0,1$ ед.) и температурой $5 \div 25$ °C ($\pm 0,1$ ед.).

Для приготовления модельной сероводородной воды использовали дистиллированную воду, соответствующую требованиям ГОСТ [121] ($pH 5,4 \div 6,6$) с добавлением в неё 9-водного сернистого натрия [122]. После смешивания модельная вода приобретала щелочную среду с $pH = 8,8 - 12,6$. Доведение pH модельной воды до требуемого значения осуществляли добавлением 3%-го раствора соляной кислоты [123] или 3%-го раствора едкого натра [124]. Все используемые реактивы соответствовали классификации ч.д.а. или х.ч.

Химический состав модельной сероводородной воды, приготовленной на дистилляте, будет определяться только продуктами диссоциации сульфида натрия для данной величины $pH - S^{2-}$, HS^- и H_2S .

Температуру модельной воды доводили до требуемых показателей

охлаждением или нагреванием с последующим поддержанием в крио-термостате.

Объектом исследований на этапе производственных испытаний служила подземная сероводородсодержащая вода из скважины, расположенной на территории водозаборных сооружений с. Марфинка, Матвеево-Курганского Района Ростовской области, Россия.

Физико-химический состав подземной воды на время проведения опытно-производственных исследований, определённый в лаборатории ООО НПП «ЭКОФЕС», представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Фактический химический состав сероводородных подземных вод с. Марфинка, Матвеево-Курганского Района Ростовской области

№ п/п	Наименование	Единицы измерения	Норма согласно СанПиН 1.2.3685-21	Фактическое значение
1	Сероводород	мг/дм ³	0,05	8,9 – 11,1
2	рН	ед. рН	6,5-8,5	8,0 – 8,1
3	Температура	°С	-	10,5
4	Цветность	°ПКШ	≤ 20	16
5	Мутность (по Формазину)	ЕФМ	≤ 1,5	0,6
6	Запах	баллы	≤ 2	5
7	Жесткость	мг·эquiv/дм ³	7 (10)	6,7
8	Хлориды	мг/дм ³	350	112,4
9	Гидрокарбонаты	мг/дм ³	-	256,2
10	Сульфаты	мг/дм ³	500	148,8
11	Сухой остаток (Р ^{общ})	мг/дм ³	≤ 1000 (1500)	835-867
12	ПО	мг/дм ³	≤ 5,0	14,4
13	Железо общее	мг/дм ³	0,3	0,02
14	Марганец	мг/дм ³	0,1 (0,5)	0,01

2.3. Схема экспериментальной установки

Схема лабораторной установки одnoreакторного типа. Схема экспериментальной лабораторной установки для железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха, в которой совмещены три процесса – связывание сероводорода в нерастворимый сульфид железа (FeS , Fe_2S_3), его регенерация и последующее мембранное разделение потоков, приведена на рисунке 2.1. Лабораторная установка была представлена двумя основными элементами: реактором-окислителем (1) и мембранным ультрафильтрационным разделителем (2). В качестве реактора-окислителя (1) заполненного раствором

катализатора – гидроксида железа (III) в зависимости от рассматриваемых задач использовали стеклянные цилиндры объёмом 0,5 и 2,0 дм³, с диаметрами 40 мм и 75 мм, высотой 400 и 500 мм соответственно.

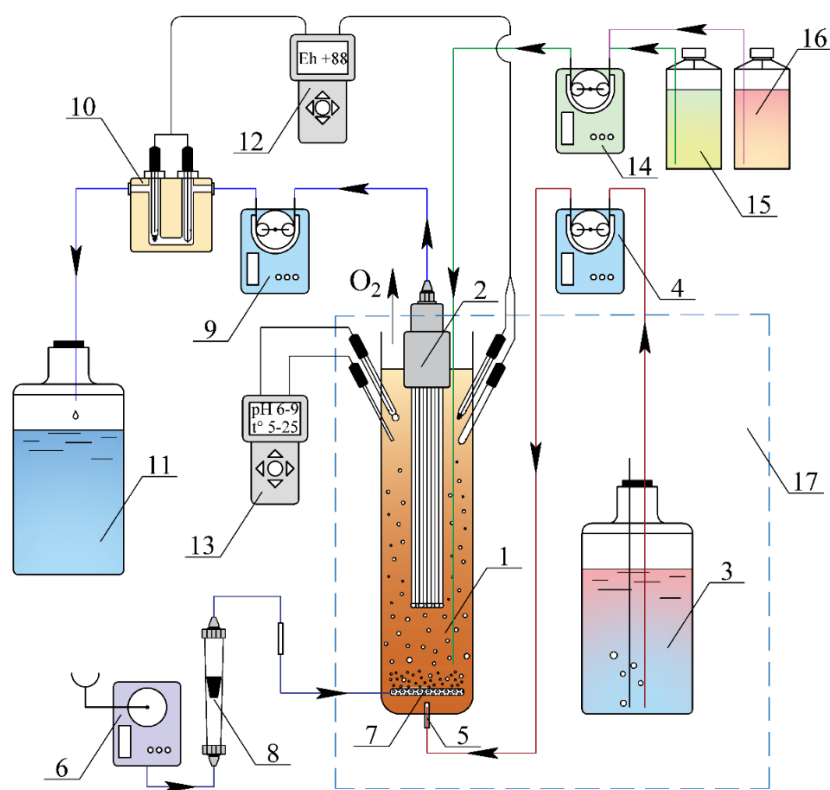


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной лабораторной установки для железокаталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе-окислителе с мембранным разделителем: 1 – реактор-окислитель; 2 – мембранный разделитель; 3 – ёмкость с модельной водой; 4 – насос подачи модельной воды; 5 – дистрибьютор модельной воды; 6 – компрессор; 7 – аэратор; 8 – ротаметр; 9 – насос отбора пермеата (очищенной воды); 10 – проточная *Eh*-ячейка; 11 – ёмкость очищенной воды; 12 – настольный мультиметр; 13 – лабораторный *pH*-метр; 14 – насос-дозатор для коррекции *pH*; 15 – ёмкость с 0,001Н *HCl*; 16 – ёмкость с 0,001Н *NaOH*; 17 – зона криотермостатирования [155].

Используемый в лабораторных исследованиях мембранный разделитель (2), работающий в режиме тупикового фильтрования выполнен из ультрафильтрационных полуволоконных мембран диаметром 6 мм и длиной 250 мм, встроенных в корпус из поливинилхлорида. В качестве ультрафильтрационного полуволокна использовали многокапиллярные мембраны фирмы *BASF* из полиэфир- и полиэстеровсульфона. Разделитель включал в себя 25 волокон с суммарной площадью фильтрования 0,118 м².

Установка работала в следующем режиме: исходную модельную воду из ёмкости (3) перистальтическим насосом марки *ETATRON B3-V PER 4-1 Sant* (4) подавали через дистрибьютер (5) в нижнюю часть реактора-окислителя (1), где происходило смешение очищаемой воды с раствором гидроксида железа (III) и связывание сероводорода в нерастворимый сульфид железа FeS (Fe_2S_3). Для регенерации образующихся сульфидов железа и сопряжённого каталитического окисления сероводорода кислородом в реактор-окислитель (1) компрессором *Barbus SB-830a Air 010* (6) через аэратор (7) подавали воздух. Расход воздуха контролировали ротаметром *LZM-4T* (8). Подаваемый в реактор-окислитель (1) воздух отводился с открытого зеркала поверхности реактора в атмосферу. Очищенную от сероводорода воду в реакторе-окислителе отделяли от гидроксида и сульфидов железа при помощи мембранного разделителя (2) и перистальтического насоса *ETATRON B3-V PER 4-1 Sant* (9). Отбираемый пермеат направляли в бак очищенной воды (11). Для измерения редокс-потенциала в рабочей среде реактора-окислителя (1) и очищенной воде использовали хлорсеребряные электроды сравнения ЭСр-10101 и платиновые индикаторные электроды ЭПВ-1СР, подключённые к настольному мультиметру МЕГЕОН 22130. Электроды для измерения редокс-потенциала встраивали в верхнюю часть реактора-окислителя (1) и в проточную *Eh*-ячейку (9). Измерение *pH* среды реактора-окислителя (1) и очищенной воды (11) выполняли на стационарном лабораторном *pH*-метре АНИОН 4100 (13). Для корректировки *pH* реакционной среды в зависимости от рассматриваемых задач в нижнюю часть реактора окислителя (1) при помощи перистальтического насоса *ETATRON B3-V PER 4-1 Sant* с регулируемой подачей (14) дозировали 0,001N раствор соляной кислоты или гидроксида натрия из ёмкостей (15) и (16) соответственно. Для моделирования температурных условий, заданных экспериментом, реактор-окислитель (1) и ёмкость с исходной водой (3) располагали в зоне крио-термостатирования (17). Фотография лабораторного комплекса для исследования железо-каталитического окисления сероводорода в реакторе с ультрафильтрационным разделителем представлена в приложении А.

2.4. Методики проведения экспериментов

Экспериментальные исследования в лабораторных условиях на экспериментальной установке (рисунок 2.1) проводили в следующем порядке:

Исходную модельную воду в зависимости от рассматриваемых задач, с расходом, обеспечивающим время пребывания в реакторе–окислителе от 0,25 до 2,0 ч перистальтическим насосом подавали в нижнюю часть реактора-окислителя, заполненного 0,01 ÷ 0,5 % раствором гидроксида железа (III).

Время работы установки в каждом эксперименте составляло 4,0 и 8,0 ч, что соответствовало 8 кратному водообмену воды в реакторе-окислителе.

Отделение очищенной воды от реакционной среды производили при помощи ультрафильтрационного разделителя, встроенного в реактор-окислитель. Удельный съём пермеата с ультрафильтрационной мембраны, в зависимости от времени контакта и расхода очищаемой воды, находился в диапазоне от 3 до 16 л/ч·м². Для чистоты эксперимента после каждого заданного по времени пропуска исходной воды мембрану регенерировали 0,5 % раствором щавелевой кислоты с последующей отмывкой деминерализованной водой.

Для приготовления раствора гидроксида железа в цилиндр объёмом 1,0 дм³ на половину заполненный дистиллированной водой добавляли предполагаемую экспериментом навеску трёххлористого железа 6-водного [125]. После растворения навески, при постоянном перемешивании раствора воздухом, образование устойчивого нерастворимого основания – гидроксида железа (III) и доведение *pH* среды до требуемого экспериментом значения осуществляли путём добавления 0,5 и 2Н растворов гидроксида натрия после чего общий объём доводили до метки 1,0 дм³. Для приготовления 1 дм³ 0,1 % водного раствора $Fe(OH)_3$ навеска трёххлористого железа 6-водного составляла 4,838 г. Навески трёххлористого железа 6-водного взвешивали на аналитических весах серии ВЛ-С, класс точности I [126]. Для снижения высокого солесодержания, образующегося в рабочем растворе гидроксида железа (III) в процессе его приготовления после седиментации $Fe(OH)_3$, надосадочную осветлённую воду сливали сифоном и повторно доливали дистиллированной водой до метки. Данный цикл действий

повторяли до снижения солесодержания в надосадочной осветлённой воде не более 100 мг/дм³ после чего полученный рабочий раствор переливали в реактор-окислитель.

Корректировку величины pH модельной воды и поддержание в реакторе-окислителе в исследуемом диапазоне (от 6 до 10) осуществляли 0,1N растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, дозирование которых выполняли перистальтическим насосом-дозатором с регулируемой подачей. Измерение и контроль pH выполняли pH -метром марки «АНИОН-4100» с подключённым комбинированным электродом ЭС-10603 ($pH_i = 7$, $E_i = -25$ mV, 25...100 °С) и датчиком температуры ДТ-1.

Для регенерации образующихся сульфидов железа после связывания сероводорода и его сопутствующего каталитического окисления в нижнюю часть реактора-окислителя, в зависимости от условий эксперимента, подавали кислород воздуха с удельным расходом от 0,05 до 2,0 л/мин·дм³.

Моделирование и поддержание температуры исходной воды и рабочей среды в реакторе-окислителе осуществляли в зоне крио-термостатирования, заполненной охлаждённой или нагретой водой до заданного экспериментом значения, с погруженными в неё баком сероводородной воды и реактором-окислителем. Исследования проводили при температуре 5, 15 и 25 °С.

Измерение окислительно-восстановительного потенциала модельной воды, среды в реакторе-окислителе и пермеата выполняли на стационарном мультиметре марки «МЕГЕОН – 22130» с подключёнными к нему хлорсеребряными электродами сравнения ЭСр-10101 и платиновыми индикаторными электродами ЭПВ-1СР. Электроды устанавливали в реактор-окислитель и проточную Eh -ячейку. Измерение редокс-потенциала в реакторе-окислителе и пермеате фиксировали через каждые 10 минут работы.

В ходе выполнения экспериментов отбор проб для качественного и количественного анализов очищенной воды (пермеата) на остаточное содержание суммарного сероводорода и другим показателям осуществляли после Eh -ячейки через каждые 0,5 часа работы установки.

Определение массовой концентрации сероводорода и продуктов его окисления в воде выполняли унифицированным методом отдельного определения S^{2-} , SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ при их совместном присутствии [127,128]. При концентрации сероводорода в воде менее 1,5 мг/дм³ использовали фотометрический метод с *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамином [129,130]. Определение массовой концентрации сульфатов в воде выполняли титриметрическим методом по ГОСТ 31940-2012 «Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов» [131].

Все применяемые в исследованиях реактивы соответствовали квалификации ч.д.а. и х.ч. Достоверность получаемых результатов гарантировали использованием стандартных методик анализа [132], применением метрологически-аттестованных приборов и оборудования [133]. Эксперименты проводили с трёхкратной повторяемостью, достоверность получаемых результатов проверяли методами математической статистики [134-139].

2.5. Критерии оценки эффективности удаления сероводорода из воды

В качестве критерия очистки воды от сероводорода был принят основной технологический параметр – эффект очистки, определяемый по формуле:

$$\xi = \frac{(C_{\Sigma H_2 S_{исх}} - C_{\Sigma H_2 S_{ост}})}{C_{\Sigma H_2 S_{исх}}} \cdot 100 \% ; \quad (2.1)$$

где $C_{\Sigma H_2 S_{исх}}$ и $C_{\Sigma H_2 S_{ост}}$ – исходная и остаточная концентрации сероводорода в очищаемой воде, мг/дм³.

Время пребывания очищаемой сероводородсодержащей воды в реакторе-окислителе, ч, рассчитывали по формуле:

$$t_k = \frac{q_{p-ра}}{W_{p-ра}} ; \quad (2.2)$$

где $q_{p-ра}$ – расход воды, проходящий через реактор-окислитель, дм³/ч;
 $W_{p-ра}$ – объем реактора-окислителя, дм³.

Стехиометрическое значение концентрации гидроксида железа (III) в реакторе-окислителе, г/дм³, рассчитывали по формуле:

$$C_{Fe(OH)_3} = C_{\Sigma H_2 S_{исх}} \cdot m_{Fe(OH)_3} ; \quad (2.3)$$

где $C_{\Sigma H_2S_{исх}}$ – исходная концентрация сероводорода в очищаемой воде, мг/дм³; $m_{Fe(OH)_3}$ – масса гидроксида железа (III), необходимая для связывания 1 г сероводорода равная 2,1 – 2,2 г (по реакциям 1.9 и 1.10).

Для экономической оценки технологии железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков удельные затраты воздуха на 1 м³ очищаемой сероводородной воды, м³ рассчитывали по формуле:

$$q_{O_2} = \frac{C_{\Sigma H_2S_{исх}} \cdot m_{FeS} \cdot m_{O_2}^{рег}}{\omega_{O_2} \cdot k \cdot \rho_{возд} * 1000}; \quad (2.4)$$

где $C_{\Sigma H_2S_{исх}}$ – исходная концентрация сероводорода в очищаемой воде, мг/дм³; m_{FeS} – расчетная масса образующегося сульфида железа (по реакциям 1.9 и 1.10) при окислении 1 г сероводорода, равная 1,7 – 1,8 г; $m_{O_2}^{рег}$ – расчетная масса кислорода (по реакции 1.13), необходимая для окисления 1 г сульфида железа равная 0,273 г; ω_{O_2} – процентное содержание кислорода в воздухе, %; k – коэффициент использования кислорода; $\rho_{возд}$ – плотность воздуха, кг/м³.

2.6 Погрешности измерений

Остаточная концентрация сероводорода в очищенной воде, а также основные технологические параметры железо-каталитического окисления кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем технологических потоков (время пребывания, температура, расход воды и пр.) являются косвенным измерением и сопровождаются прямыми измерениями нескольких величин: концентрации C , объема пробы, оптической плотности d , и других.

Используемые в экспериментах приборы и оборудование, их погрешности и основные измеряемые показатели, значения погрешностей прямых и косвенных измерений приведены в приложении Б.

2.7 Методика обработки экспериментальных данных

Полученные в лабораторных и производственных условиях экспериментальные данные, как правило, представляли собой серию кривых, для

которых изменение некоторого свойства зависимой переменной z от независимой переменной y определяли для нескольких переменных x . В ряде полученных экспериментальных данных определяли зависимость свойств переменной z как функцию двух независимых переменных – x и y [135].

Для интерпретации полученных экспериментальных зависимостей в виде графиков выполняли статистическую обработку результатов с помощью метода наименьших квадратов. Полученные данные $z = f(x)$ аппроксимировали полиномами второй, третьей или четвертой степени в зависимости от нелинейных свойств полученных данных. Полученные математические модели для однофакторных экспериментов [136] представлены в виде уравнений полиномиальной регрессии относительно одной независимой переменной x , описываемой как:

$$z = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$$

Коэффициенты полиномиальной регрессии a_i для математических моделей полученных зависимостей выводили регрессионным анализом.

Полученные математические модели представлены в виде уравнений полиномиальной регрессии в виде функций, описывающих изменение величины остаточного суммарного сероводорода в воде от предусмотренного серией экспериментов технологического параметра (фактора) и его заданных значений.

Геометрическим представлением полученных математических моделей являются кривые второго, третьего или четвёртого порядка, построенные в декартовой системе координат.

Проверку адекватности полученных математических моделей проверяли путём вычисления с помощью модели расчётных значений функции z в точках, для которых известны опытные значения z_1 и, затем, рассчитывали относительную среднеквадратичную ошибку σ , %, [137-139] по уравнению:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} \left(\frac{Z_{i,j} - Z_{1i,j}}{Z_{1i,j}} \right)^2}{n}} \cdot 100,$$

где m – число экспериментально полученных точек на кривой $z = f(x)$;

z – расчетные значения функции;

z_1 – полученные значения функции;

Обработку экспериментальных данных и построение математических и статистических моделей выполняли с использованием компьютерных программных комплексов, таких как «*Microsoft Excel*», *STATISTICA 10*, «*Mathcad 14*» и *Grapher 17*. Результаты математической и статистической обработки полученных в ходе исследований экспериментальных данных представлены в главах 3 и 4.

Выводы по второй главе

1. Определены объект и предмет исследований. Составлена и отработана методика приготовления модельной сероводородной воды, соответствующей по качественным показателям подземным сероводородсодержащим водам природного происхождения.
2. Обоснованы методы анализа и контроля качества сероводородсодержащей воды при её очистке от сероводорода.
3. Для проведения исследований разработаны, изготовлены и собраны лабораторные экспериментальные установки, моделирующие режимы железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем на модельной сероводородной воде, подготовлена к производственным испытаниям пилотная опытно-производственная экспериментальная установка.
4. Изложены критерии оценки эффективности удаления сероводорода из воды железо-каталитическим окислением кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков.
5. Приведена методика статистической обработки получаемых результатов при построении математической модели кинетики протекающего процесса.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ СЕРОВОДОРОДНЫХ ВОД ЖЕЛЕЗО- КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Железо-каталитическое окисление сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем технологических потоков процесс на прямую зависящий от физико-химических показателей и качественного состава сероводородсодержащих природных вод, а также технологических параметров проведения очистки. Ряд основных технологических параметров, таких как концентрация гидроксида железа (III) и время контакта в реакторе-окислителе, *pH* среды, удельный расход кислорода воздуха и температура в той или иной степени влияют на общую кинетику связывания и окисления сероводорода, их скорость и полноту протекания процессов. Исследования в этой области с одной стороны дополняют знания о механизме и возможностях железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в одном технологическом аппарате – реакторе-окислителе с ультрафильтрационным разделителем, с другой – обозначат новые направления при разработке более экономичных, эффективных и экологически-безопасных технологий удаления сероводорода из природных вод.

В данной главе представлены результаты исследований влияния технологических параметров метода железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем потоков на эффективность очистки сероводородной природной воды в лабораторных и производственных условиях.

3.1 Результаты однофакторных экспериментов

3.1.1 Влияние массовой концентрации сероводорода в исходной воде на степень очистки

Для оценки окислительной способности технологии железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем через лабораторную установку (рис. 2.1) пропускали модельную воду с концентрациями $\sum H_2S$ от 1,0 до 75,0 мг/дм³, $t = 20,0 - 23,0$ °C, *pH* 8,8 – 9,2, *Eh* от –46,0 до –279,0 мВ.

Концентрацию раствора катализатора – гидроксида железа (III) в реакторе-окислителе и время контакта очищаемой воды с реакционной средой принимали в избытке на основании известных экспериментальных данных [118], равную $1,0 \text{ г/дм}^3$ и $0,5 \text{ ч}$ соответственно. Водородный показатель в реакционной среде во время экспериментов фиксировали без корректирования. Удельный расход подаваемого в реактор воздуха поддерживали в пределах $1,0 \text{ дм}^3$ на $1,0 \text{ дм}^3$ очищаемой воды. Эксперименты проводили при температуре окружающей среды $t = 20,0 - 24,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты исследований влияния массового содержания сероводорода в исходной воде на степень его удаления представлены в виде графиков на рисунке 3.1, которые показывают, что остаточная величина сероводорода в пермеате и эффект очистки воды, соответствующий ПДК сероводорода в питьевой воде, наблюдался до концентрации $\sum H_2S$ в модельной $40,0 \text{ мг/дм}^3$.

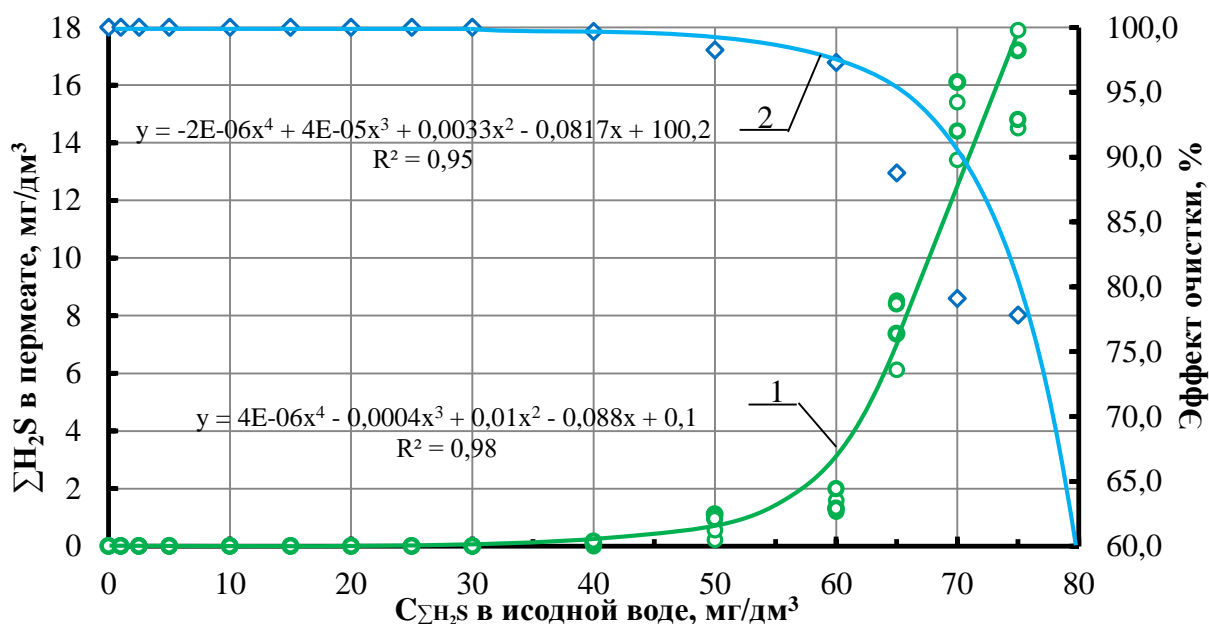


Рисунок 3.1 – Концентрации остаточного сероводорода в пермеате (кривая 1) и эффекта очистки (кривая 2) от нагрузки (по $\sum H_2S$, мг/дм³) на реактор–окислитель [153,154]

Дальнейшее увеличение массового содержания сероводорода в модельной воде приводит к росту остаточного содержания $\sum H_2S$. При концентрации сероводорода в модельной воде 50 мг/дм^3 его остаточное содержание в пермеате составляло от $0,55$ до $0,95 \text{ мг/дм}^3$, а при $\sum H_2S = 75 \text{ мг/дм}^3$ уже от $14,8$ до $17,9 \text{ мг/дм}^3$.

3.1.2 Влияние массовой концентрации гидроксида железа (III) на степень удаления сероводорода из воды

Исследования влияния массовой концентрации гидроксида железа (III) на степень удаления сероводорода из воды проводили на модельной воде с концентрацией $\sum H_2S = 50,0 \text{ мг/дм}^3 \pm 0,5 \text{ мг/дм}^3$ при температуре среды, $t = 20,0 - 23,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 7,5 \pm 0,1$ и Eh от $-251,0$ до $-284,0$ мВ. Эксперименты выполняли на лабораторной установке в ходе которых изменяли дозу катализатора – гидроксида железа (III) в реакторе-окислителе начиная от 1 стехиометрической дозы, необходимой для окисления $50,0 \text{ мг } \sum H_2S$, рассчитанной по формуле 1.9 и 1.10, равной 100 мг/дм^3 и до момента полного отсутствия сероводорода в пермеате. Время контакта в эксперименте, $0,25 \text{ ч}$, принимали наименьшим из выбранного диапазона для обеспечения технологического запаса при исследовании влияния других факторов. Водородный показатель реакционной среды в реакторе-окислителе поддерживали в пределах $7,0 \pm 0,1$. Расход кислорода воздуха, подаваемого в реактор-окислитель, составлял $0,3 \text{ дм}^3/\text{ч}$, что соответствует величине стехиометрической дозы кислорода, необходимой для окисления образующейся массы сульфида железа (II) при связывании 50 мг суммарного сероводорода, рассчитанной по реакциям 1.9, 1.10 и 1.13.

Степень удаления сероводорода из воды в зависимости от массовой концентрации гидроксида железа (III) оценивали по остаточному сероводороду в очищенной воде. Зависимость изменения остаточной концентрации сероводорода в пермеате от дозы гидроксида железа (III) представлена на рисунке 3,2 из которого следует, что с увеличением дозы катализатора в реакторе-окислителе происходит снижение остаточного суммарного сероводорода в пермеате. Концентрация сероводорода, не превышающая ПДК для питьевой воды, была достигнута при дозе катализатора 800 мг/дм^3 , при этом максимально достигнутый эффект очистки был зафиксирован при дозе 1100 мг/дм^3 . Дальнейшее увеличение содержания $Fe(OH)_3$ в реакторе-окислителе дополнительного эффекта не давало.

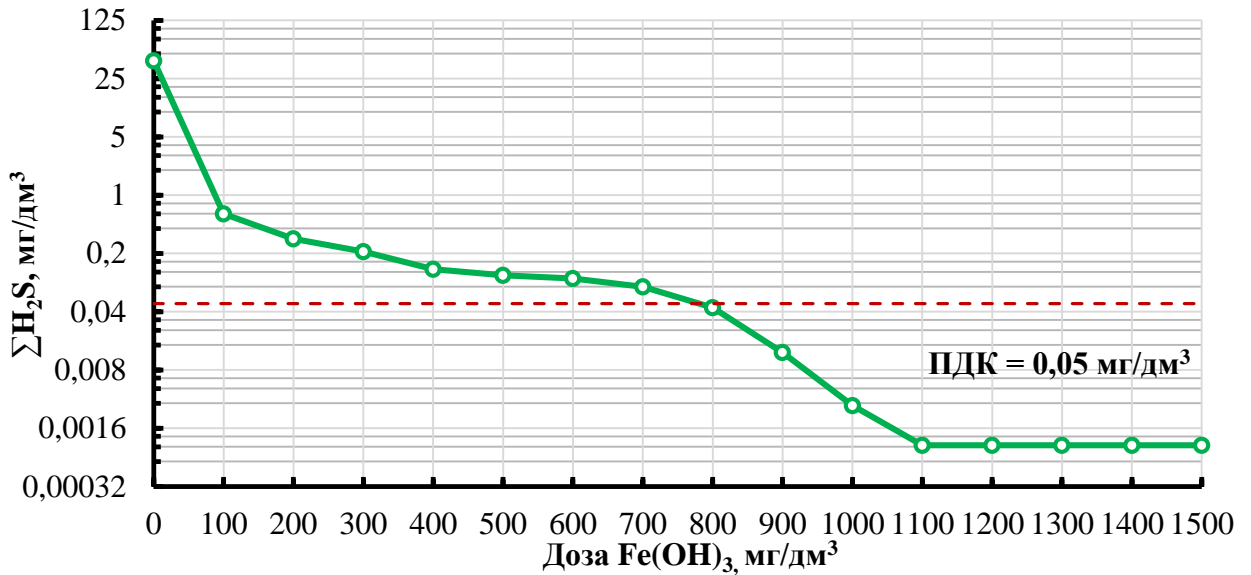


Рисунок 3.2 – Изменение остаточной концентрации сероводорода в очищенной воде в зависимости от концентрации катализатора – $Fe(OH)_3$ в реакторе-окислителе [157]

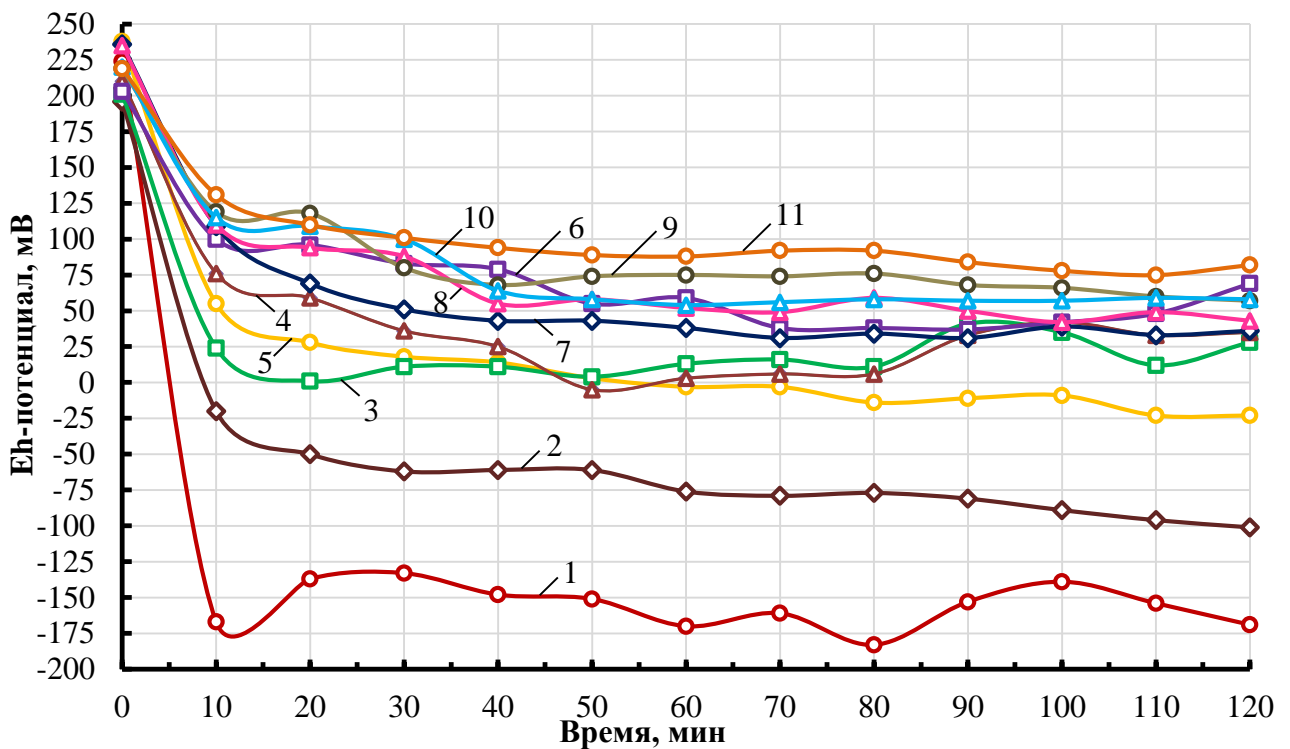


Рисунок 3.3 – Изменение редокс-потенциала системы в реакторе-окислителе во времени контакта сероводородной модельной воды при дозе гидроксида железа (III), мг/дм³: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400; 5 – 500; 6 – 600; 7 – 700; 8 – 800; 9 – 900; 10 – 1500 [157]

Эффективность и полноту связывания сероводорода в нерастворимый сульфид железа (II) при разных концентрациях $Fe(OH)_3$ в реакторе-окислителе оценивали методом редоксометрии. На рисунке 3.3 приведены зависимости,

описывающие динамику изменения величины редокс-потенциала системы в реакторе-окислителе во времени контакта сероводородной модельной воды при разных концентрациях гидроксида железа (III).

3.1.3 Влияние времени контакта очищаемой воды с гидроксидом железа (III) на степень удаления сероводорода

Исследования влияния времени контакта очищаемой воды с гидроксидом железа (III) на степень удаления сероводорода проводили при постоянной температуре $t = 20,0$ °С, концентрации суммарного сероводорода в модельной воде $\Sigma H_2S = 50,0$ мг/дм³ и расходе подаваемого в реактор-окислитель кислорода воздуха 0,3 дм³/ч на 1,0 дм³ очищаемой воды. Эксперименты проводили на лабораторной установке в ходе которых изменяли время контакта гидроксида железа (III) с очищаемой водой в реакторе-окислителе от 0,25 до 1,0 часа в диапазоне значений pH от 6,0 до 10,0, с шагом в 0,5 единиц. Исследования проводили с концентрациями катализатора $Fe(OH)_3 - 100$ (стехиометрическая концентрация гидроксида железа (III), необходимая для каталитического окисления 50 мг сероводорода), 500 и 1000 мг/дм³.

Результаты исследований влияния времени контакта очищаемой воды с гидроксидом железа (III) на степень удаления сероводорода представлены на рисунках 3.4 – 3.6.

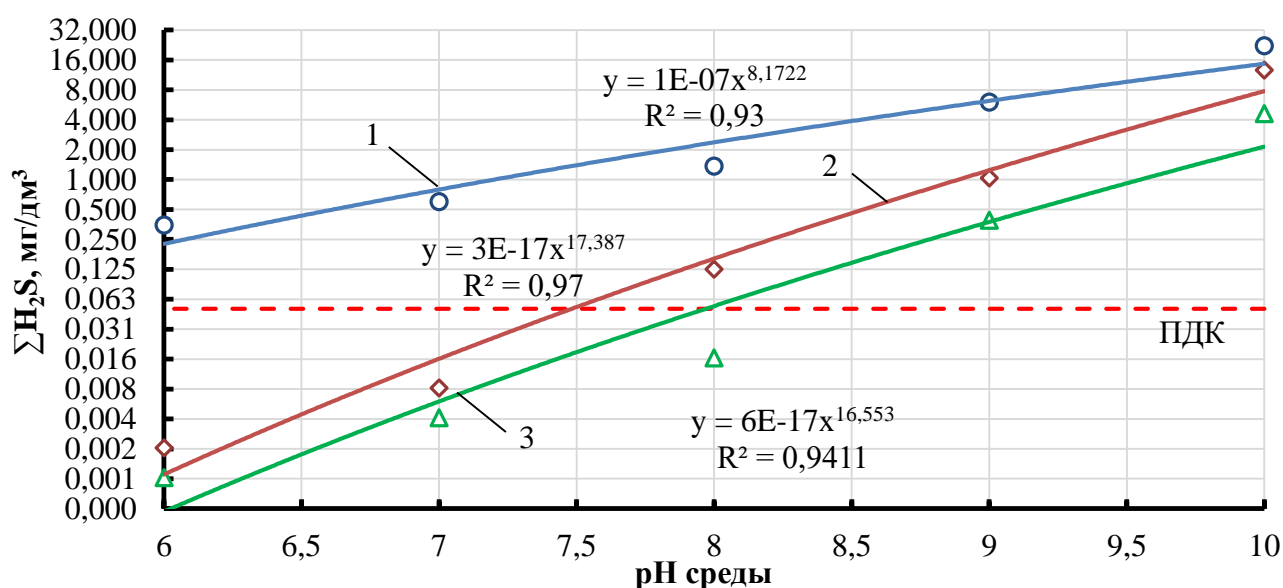


Рисунок 3.4 – Зависимость концентрации сероводорода от pH среды при дозе катализатора $Fe(OH)_3 - 100$ мг/дм³ и времени контакта, ч: 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 1,0

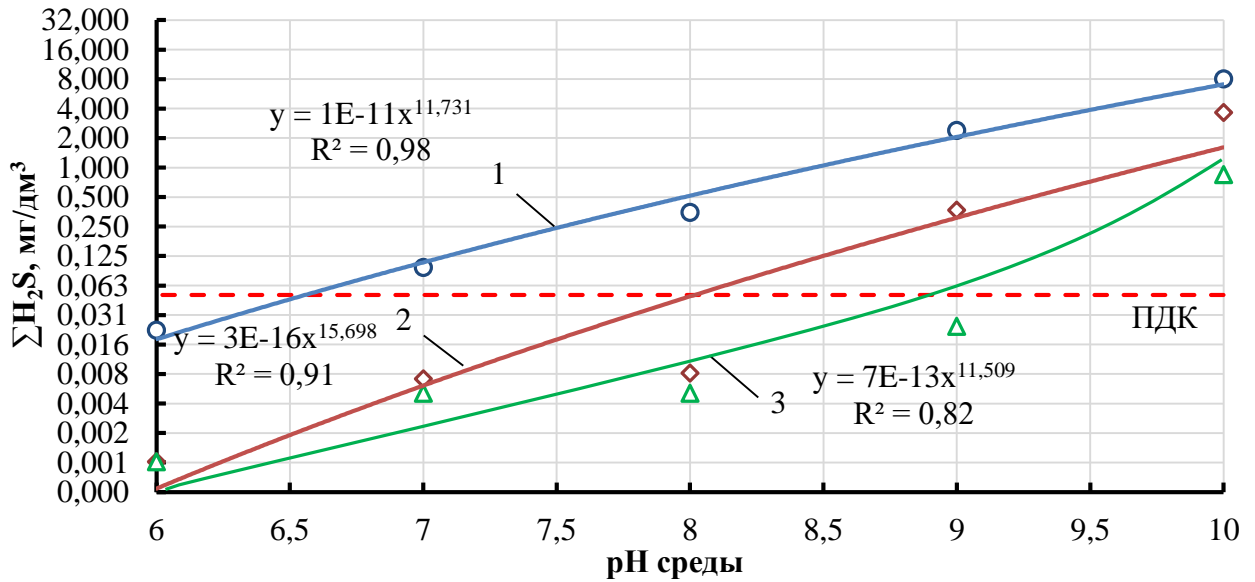


Рисунок 3.5 – Зависимость концентрации сероводорода от pH среды при дозе катализатора $Fe(OH)_3 = 500$ мг/дм³ и времени контакта, ч: 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 1,0

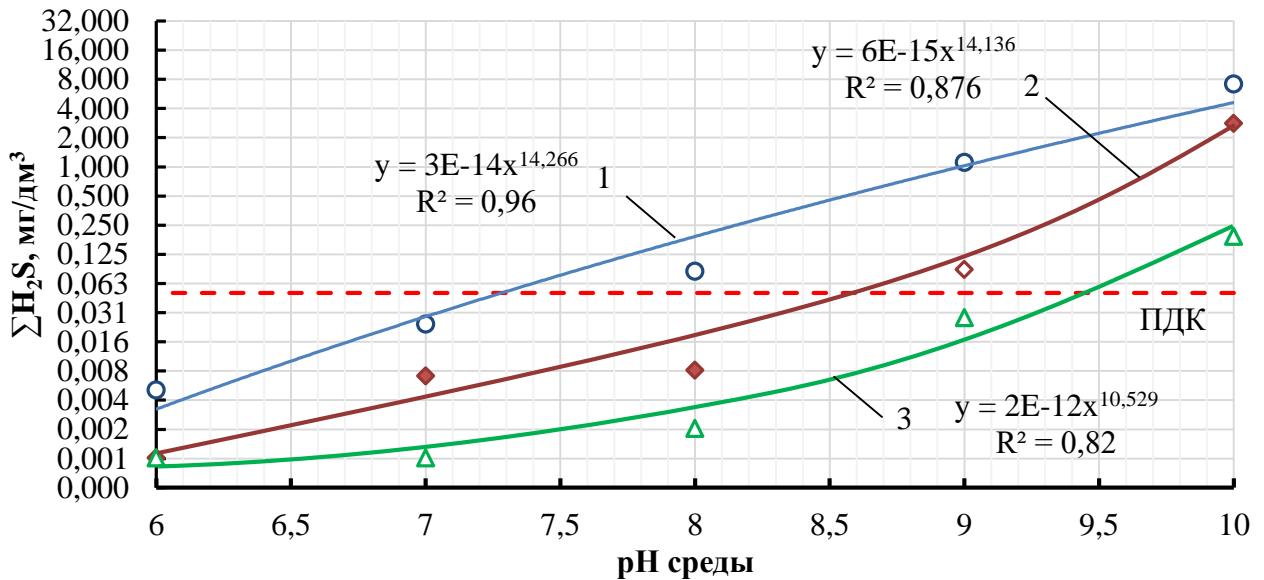


Рисунок 3.6 – Зависимость концентрации сероводорода от pH среды при дозе катализатора $Fe(OH)_3 = 1000$ мг/дм³ и времени контакта, ч: 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 1,0

Полученные зависимости свидетельствуют о значительном нелинейном влиянии времени контакта на величину остаточного сероводорода в очищенной воде, при этом характер динамики изменения концентрации сероводорода в зависимости от pH среды одинаков для трёх изучаемых временных интервалов. Значения остаточного ΣH_2S в пермеате до величины ПДК удалось достичь не во всём диапазоне времени контакта (кривая 1, рис. 3.4). Также наблюдается выраженное влияние показателя pH -среды в реакторе-окислителе и дозы $Fe(OH)_3$ на эффект удаления сероводорода.

3.1.4 Влияние pH среды на степень удаления сероводорода из воды

Для оценки влияния водородного показателя среды в реакторе-окислителе на глубину удаления сероводорода из воды через лабораторную установку пропускали воду с концентрацией $\sum H_2S = 50$ мг/дм³, температурой $t = 20$ °С и значениями pH , которые меняли в интервале от 6,0 до 10,0. Исследования проводили с концентрациями катализатора 100, 500 и 1000 дм³, временем контакта 0,25 ч при расходе подаваемого воздуха 0,3 дм³/дм³ очищаемой воды.

Результаты исследований влияния водородного показателя среды в реакторе-окислителе на динамику удаления сероводорода из воды представлены в виде графиков на рисунке 3.7, которые показывают, что с увеличением водородного показателя наблюдается рост остаточного содержания сероводорода в пермеате при всех изучаемых концентрациях катализатора.

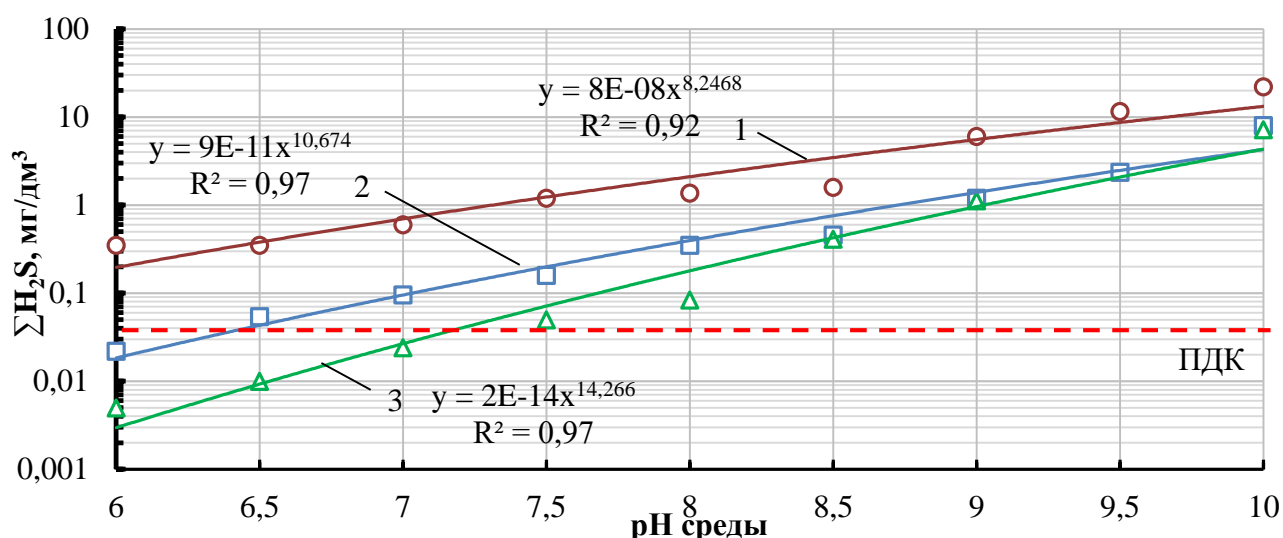


Рисунок 3.7 – Зависимость концентрации сероводорода в пермеате от pH при концентрациях катализатора, мг/дм³: 1 – 100; 2 – 500; 3 – 1000 [155]

При заданных параметрах эксперимента снижение $\sum H_2S$ до значения ПДК было достигнуто при дозе катализатора 500 мг/дм³ при величине pH менее 6,5. При дозе 1000 мг/дм³ при pH менее 7,3. Так, при значении $pH = 6,0$ остаточная концентрация $\sum H_2S$ при 0,25 часовом пребывании в реакторе составляла 0,005 мг, а при $pH = 7,5$ возрастала в 10 раз и была равной 0,05 мг/дм³. Последующее увеличение pH среды в реакторе-окислителе приводило к ещё более резкому увеличению остаточной концентрации суммарного сероводорода в пермеате.

3.1.5 Влияние удельного расхода кислорода воздуха на степень удаления сероводорода из воды

Исследования влияния удельного расхода воздуха, подаваемого в реактор-окислитель на динамику удаления сероводорода из воды, проводили при постоянном времени контакта (0,25 ч), температуре среды 20 °С и концентрации $\Sigma H_2S = 50$ мг/дм³. В ходе эксперимента удельный расход кислорода воздуха изменяли в диапазоне от одного стехиометрического значения, необходимого для окисления 50 мг сероводорода (рассчитанного по реакциям 1.9, 1.10 и 1.13), равного 0,1 дм³/дм³ реактора-окислителя до 1,0 дм³/дм³. Исследования проводили с концентрациями катализатора $Fe(OH_3)$ – 100 мг/дм³ (стехиометрическая доза), 500 и 1000 мг/дм³. Влияние расхода кислорода воздуха оценивали по величине остаточной концентрации суммарного сероводорода в пермеате. Результаты исследований влияния удельного расхода воздуха, подаваемого в реактор-окислитель на динамику удаления сероводорода из воды представлены в виде графиков на рисунках 3.8 – 3.10.

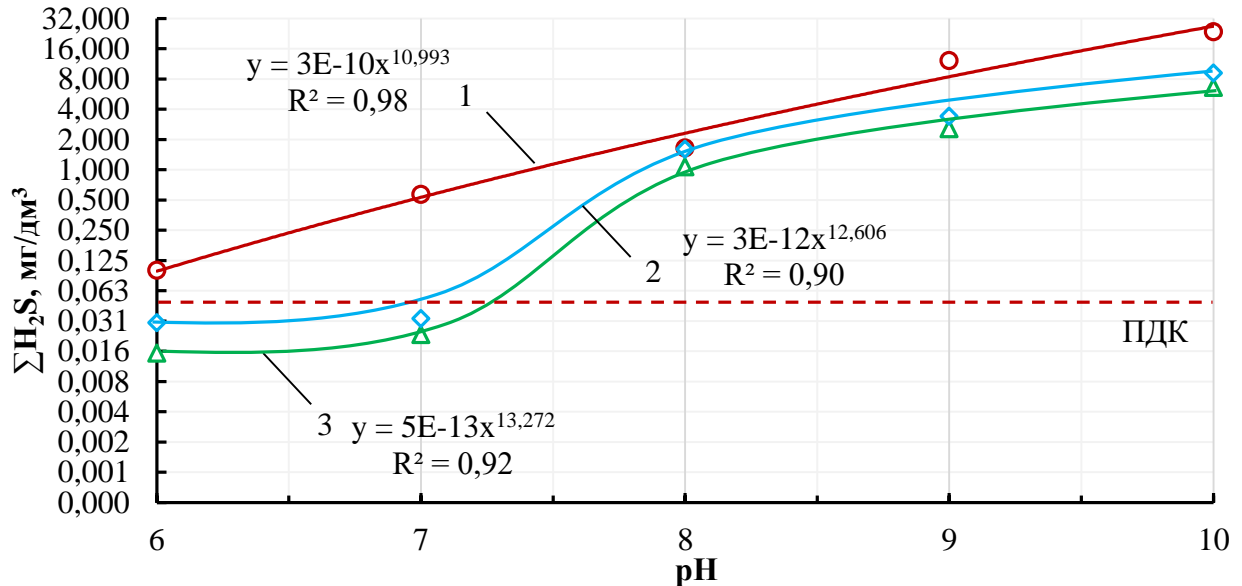


Рисунок 3.8 – Зависимость концентрации остаточного сероводорода в пермеате от pH среды при концентрации железного катализатора 100 мг/дм³ и расходе воздуха: 1 – 0,1 дм³/дм³; 2 – 0,5 дм³/дм³; 3 – 1,0 дм³/дм³

Из полученных кривых следует, что увеличение расхода воздуха приведёт к снижению величины остаточного суммарного сероводорода.

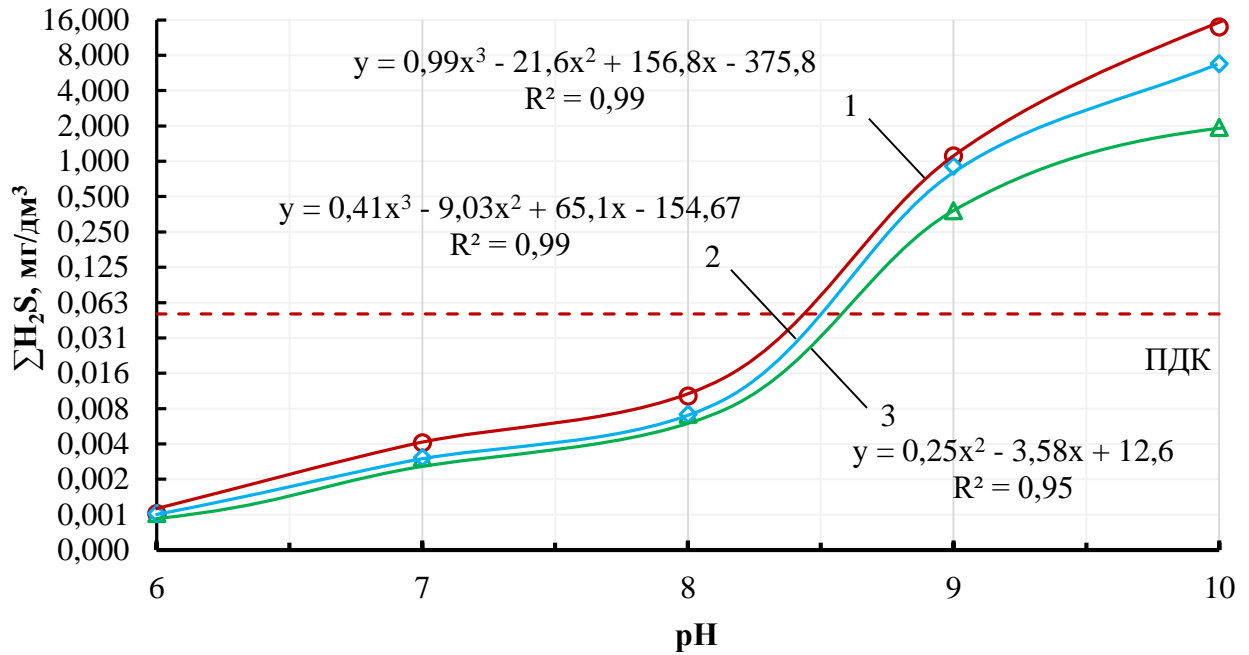


Рисунок 3.9 – Зависимость концентрации остаточного сероводорода в пермеате от pH среды при концентрации железного катализатора 500 мг/дм³ и расходе воздуха: 1 – 0,1 дм³/дм³; 2 – 0,5 дм³/дм³; 3 – 1,0 дм³/дм³

Наиболее заметную разницу в динамике окисления ΣH_2S наблюдали при стехиометрических значениях концентрации катализатора (100 мг/дм³) и кислорода воздуха (0,1 дм³/дм³).

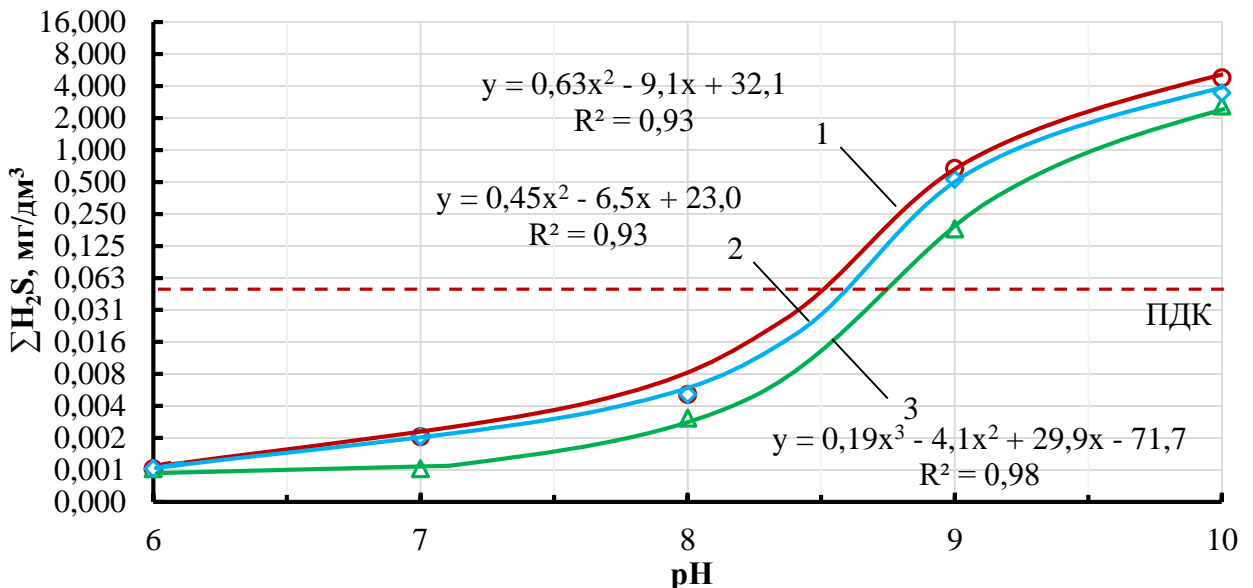


Рисунок 3.10 – Зависимость концентрации остаточного сероводорода в пермеате от pH среды при концентрации железного катализатора 1000 мг/дм³ и расходе воздуха: 1 – 0,1 дм³/дм³; 2 – 0,5 дм³/дм³; 3 – 1,0 дм³/дм³

3.1.6 Влияние температуры на степень удаления сероводорода из воды

Исследование влияния температуры на степень удаления сероводорода проводили на модельной воде с концентрацией по $\Sigma H_2S = 50 \text{ мг/дм}^3$, температуру которой изменяли в диапазоне от 5 до 25 °С, с шагом в 10 °С. Для поддержания стабильной температуры среды на протяжении всего эксперимента реактор-окислитель помещали в жидкостный крио-термостат. Подачу модельной воды в реактор-окислитель осуществляли через теплообменный контур, выполненный из стеклянных трубок, также расположенных в зоне крио-термостатирования. Исследования проводили с концентрации гидроксида железа (III) 100, 500 и 1000 мг/дм³ при постоянных – времени контакта 0,25 ч, расходе воздуха 0,3 дм³ и $pH = 7,0 \pm 0,1$. Водородный показатель обрабатываемой воды и реакционной среды корректировали раствором гидроксида натрия.

Зависимость изменения остаточной концентрации сероводорода в пермеате от температуры при разных концентрациях катализатора – гидроксида железа (III) представлено в виде графиков на рисунке 3.11.

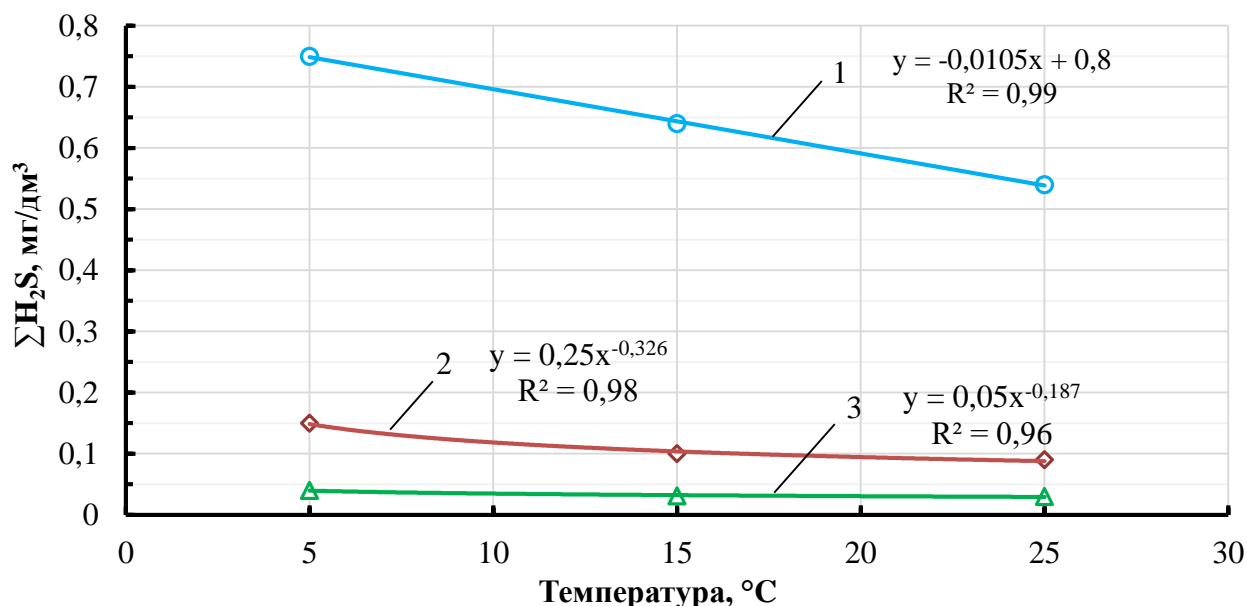


Рисунок 3.11 – Зависимость остаточной концентрации сероводорода в пермеате от температуры среды при концентрации гидроксида железа (III), мг/дм³:
1 – 100; 2 – 500; 3 – 1000 [153]

3.2 Результаты многофакторного эксперимента

Для изучения влияния технологических параметров и физико-химического состава исходной воды на эффективность удаления сероводорода с последующей

их оптимизацией был проведён многофакторный эксперимент.

Результаты экспериментальных исследований, приведённых в разделе 3.1 показали, что влияние основных факторов на степень очистки сероводородной воды носит выраженный нелинейный характер, вследствие чего было принято оптимизировать процесс с применением регрессионной модели в виде полного квадратичного полинома второй степени по методике, изложенной в [140,141,142].

Для составления матрицы эксперимента был выбран ортогональный центрально-композиционный план. В качестве ядра плана был принят полный факторный эксперимент (ПЭФ) типа 2^4 , с четырьмя независимыми переменными, взятыми аналогично ранее проведённым однофакторным экспериментам (п. 3.1):

X_1 – концентрация суммарного сероводорода в исходной воде, мг/дм³;

X_2 – концентрация гидроксида железа в реакторе-окислителе (III), мг/дм³;

X_3 – удельный расход кислорода воздуха в реакторе-окислителе, дм³

X_4 – водородный показатель среды (pH).

В качестве параметра оптимизации – зависимой переменной Y , принята остаточная концентрация сероводорода в очищенной воде.

При составлении матрицы планирования эксперимента и выборе факторов, температуру среды, как независимую переменную, в математическую модель не включали в виду её малого влияния на протекающие процессы (п.3.1.6). Так же была пересмотрена значимость времени контакта (пребывания воды в реакторе окислителе). Данный фактор, не смотря на своё заметное влияние на процесс железо-каталитического окисления сероводорода был исключён из последующей математической модели. Ранее проведённые однофакторные экспериментальные исследования по влиянию времени контакта на эффективность окисления сероводорода показали принципиальную возможность ведения процесса ЖКО сероводорода при минимальном времени контакта в 0,25 ч до значений остаточного сероводорода в очищенной воде, не превышающих ПДК. С точки зрения аппаратного оформления, в последующем, при разработке технологии водоподготовки минимальное время контакта позволит заметно сократить объёмы реакторов и тем самым увеличить коэффициент объёмного

использования сооружений в целом, что, в свою очередь, положительно скажется в дальнейшем при расчётах технико-экономических показателей предлагаемого метода.

Следуя изложенному в дальнейшем оптимизацию процесса железокаталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем проводили при постоянном времени пребывания, равном 0,5 ч и температуре $20 \div 22^\circ\text{C}$.

Общее число «звёздных точек» плана, расположенных на осях фиктивного пространства равно 8. Уровни факторов и интервалы варьирования, а также расстояние от центра плана до звёздных точек «плечи плана» представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Уровни факторов и интервалы варьирования центрально-композиционного плана для 4-х факторов

№ п/п	Наименование	Значение	Фактор в натуральном масштабе			
			x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1	Центр плана (0)	-	26	550	0,55	7,5
2	Плечо плана	1,414	24	450	0,45	1,5
3	Интервал вар.	1	17,0	318	0,3	1,1
Ядро плана						
4	Верхняя граница (+1)	-	43	868	0,9	8,6
5	Нижняя граница (-1)	-	9	232	0,2	6,4
Звёздные точки плана						
6	Плюс альфа (+ α)	-	50	1000	1	9
7	Минус альфа (- α)	-	2	100	0,1	6

Матрица центрально-композиционного плана типа 2^4 и её реализация представлена в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Матрица центрально-композиционного плана типа 2⁴
и её реализация

№ п/п	Факторы в безразмерной системе координат					Факторы в натуральном масштабе				Выходной параметр			
	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y ₁	y ₂	y ₃	\bar{Y} _{среднее}
1	+	+	+	+	+	43	868	0,9	8,6	0,903	0,890	0,920	0,9
2	+	-	+	+	+	9	868	0,9	8,6	0,303	0,340	0,280	0,3
3	+	+	-	+	+	43	232	0,9	8,6	1,597	1,590	1,580	1,6
4	+	-	-	+	+	9	232	0,9	8,6	0,902	0,910	0,890	0,9
5	+	+	+	-	+	43	868	0,2	8,6	1,100	1,100	1,200	1,1
6	+	-	+	-	+	9	868	0,2	8,6	0,390	0,400	0,380	0,39
7	+	+	-	-	+	43	232	0,2	8,6	1,850	1,840	1,910	1,85
8	+	-	-	-	+	9	232	0,2	8,6	1,150	1,150	1,200	1,15
9	+	+	+	+	-	43	868	0,9	6,4	0,020	0,024	0,020	0,02
10	+	-	+	+	-	9	868	0,9	6,4	0,003	0,003	0,003	0,003
11	+	+	-	+	-	43	232	0,9	6,4	0,900	0,910	0,950	0,9
12	+	-	-	+	-	9	232	0,9	6,4	0,030	0,034	0,028	0,03
13	+	+	+	-	-	43	868	0,2	6,4	0,092	0,090	0,095	0,092
14	+	-	+	-	-	9	868	0,2	6,4	0,003	0,003	0,003	0,003
15	+	+	-	-	-	43	232	0,2	6,4	0,870	0,880	0,820	0,87
16	+	-	-	-	-	9	232	0,2	6,4	0,030	0,030	0,031	0,05
17	+	0	0	0	0	26	550	0,55	7,5	0,040	0,045	0,040	0,040
18	+	+α	0	0	0	50	550	0,55	7,5	0,150	0,100	0,160	0,150
19	+	-α	0	0	0	2	550	0,55	7,5	0,003	0,003	0,003	0,003
20	+	0	+α	0	0	26	1000	0,55	7,5	0,000	0,000	0,000	0,000
21	+	0	-α	0	0	26	100	0,55	7,5	2,693	2,710	2,700	2,690
22	+	0	0	+α	0	26	550	1,00	7,5	0,030	0,030	0,031	0,030
23	+	0	0	-α	0	26	550	0,10	7,5	0,075	0,070	0,075	0,075
24	+	0	0	0	+α	26	550	0,55	9	0,863	0,890	0,820	0,860
25	+	0	0	0	-α	26	550	0,55	6	0,003	0,003	0,003	0,003

Практическая реализация матрицы центрально-композиционного плана и математическая обработка её результатов позволила получить уравнение регрессии в виде полного квадратичного полинома второй степени:

$$\begin{aligned}
 y = & 6,933 + 0,00262x_1 - 0,00344x_2 + 1,006x_3 - 1,965x_4 + 0,000003x_1^2 \\
 & + 0,000004x_2^2 - 0,0859x_3^2 + 0,161x_4^2 - 0,00002x_1x_2 - 0,001747x_1x_3 \\
 & + 0,003x_1x_4 + 0,000055x_2x_3 - 0,00019x_2x_4 - 0,1376x_3x_4;
 \end{aligned}$$

3.3 Результаты определения продуктов окисления сероводорода в очищенной воде

Изменение ряда физико-химических параметров при реализации жидкофазного железо-каталитического окисления сероводорода, таких как pH среды и расходы окислителя – кислорода воздуха ведёт и к изменению полноты и направления протекающих реакций связывания и окисления, тем самым меняя количество и соотношение продуктов окисления, присутствующих в очищенной воде. Для качественного определения состава продуктов окисления сероводорода, образующихся в очищенной воде при железо-каталитическом окислении сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем, через лабораторную установку (рис. 2.1) пропускали модельную воду с исходной концентрацией $\sum H_2S$ равной $50,0 \text{ мг/дм}^3$, фиксированной концентрацией гидроксида железа (III) равной 1000 мг/дм^3 , временем контакта $0,5$ часа и температурой среды $t = 20,0 - 23,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

В качестве переменных в исследованиях были приняты pH среды и расход кислорода воздуха, подаваемого в реактор-окислитель. В ходе экспериментов со значениями расхода воздуха $0,1$ и $1,0 \text{ дм}^3$ на $1,0 \text{ дм}^3$ очищаемой воды, водородный показатель меняли от $6,0$ до $9,0$ с шагом в $0,5$ единицы. Минимальный расход кислорода воздуха в эксперименте соответствовал стехиометрическому значению, необходимому для окисления образующихся сульфидов и дисульфидов железа (реакция 1.5 и 1.6). В полученном на выходе пермеате определяли массовые концентрации сульфидов, тиосульфатов, сульфитов и сульфатов.

Результаты определения продуктов окисления сероводорода в очищенной воде представлены в таблице 3.3.

Во всех экспериментах в результате химического анализа пермеата унифицированным методом отдельного определения S^{2-} , SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ при их совместном присутствии [127,128] сульфиды обнаружены не были.

Таблица 3.3 – Результаты определения продуктов окисления сероводорода в очищенной воде

№ п/п	<i>pH</i> среды	Концентрация в пермеате, мг/дм ³					
		Расход воздуха 0,1 дм ³ /дм ³			Расход воздуха 1,0 дм ³ /дм ³		
		$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
1	6	11,75	0,00	0,00	34,30	0	0
2	6,5	21,88	0,00	0,00	43,16	0	0
3	7	29,56	0,00	0,00	51,64	0	0
4	7,5	33,13	1,88	1,02	52,32	3,21	0,25
5	8	35,88	4,17	1,89	51,64	3,87	0,45
6	8,5	34,76	6,35	2,96	48,25	4,81	1,99
7	9	32,63	9,62	6,21	37,23	10,04	5,63

Согласно полученным экспериментальным данным увеличение *pH* среды и расхода подаваемого воздуха в реактор-окислитель способствуют росту концентраций оксидов серы в очищенной воде.

Выводы по третьей главе

1. Проведённые экспериментальные исследования очистки природных сероводородных вод железо-каталитическим методом в реакторе с ультрафильтрационным разделителем выявили основные закономерности сопряжённых этапов связывания, окисления и разделения в одном технологическом аппарате.

2. Экспериментально установлено, что метод железо-каталитического окисления в ректоре с ультрафильтрационным разделением технологических потоков позволяет очищать сероводородную воду с исходной концентрацией $\sum H_2S$ равной 50,0 – 55,0 мг/дм³.

3. Экспериментально установлено, что наибольший эффект очистки воды от сероводорода достигается при концентрации гидроксида железа (III) в реакторе-окислителе от 600 до 1000 мг/дм³. Такие условия обеспечивают наиболее полное связывание находящегося в воде суммарного сероводорода в нерастворимой сульфид с его последующим отделением от очищенной воды и регенерацией обратно в гидроксид железа (III).

4. Установлено, что глубина удаления сероводорода из воды в значительной степени определяется временем пребывания сероводородной воды в реакторе-окислителе и pH среды. Наибольший эффект очистки (99,99%) был достигнут при времени проведения технологического процесса 0,5 часа и pH среды в реакторе 6,0-6,5 единиц. Возрастание водородного показателя и одновременное уменьшение времени пребывания сероводородной воды в системе сопровождается резким увеличением остаточной концентрации суммарного сероводорода в пермеате.

5. Экспериментально установлено влияние удельного расхода воздуха. Наилучший эффект очистки достигнут при расходе 1,0 дм³ воздуха на 1,0 дм³ очищаемой воды.

6. Экспериментально установлено, что изменение температуры среды в диапазоне от 5,0 до 25,0 °С на проведение железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем существенного влияния не оказывает.

7. Проведены многофакторные экспериментальные исследования. По результатам практической реализации матрицы центрально-композиционного плана и математической обработки её результатов получено уравнение регрессии в виде полного квадратичного полинома второй степени, описывающее кинетику протекающих процессов изучаемой технологии.

8. Экспериментально установлено влияние расхода воздуха на количество и соотношение продуктов окисления сероводорода в очищенной воде. Преобладающим серосодержащим соединением в очищенной воде являются тиосульфаты ($S_2O_3^{2-}$). Увеличение pH среды и расхода подаваемого воздуха в реактор-окислитель способствуют увеличению оксидов серы в очищенной воде.

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1 Основные закономерности железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков

Результаты проведённых экспериментальных исследований, изложенных в главе 3 показали, что основными факторами, влияющими на процесс железо-каталитического окисления сероводорода, являются: концентрация катализатора – гидроксида железа (III); время пребывания, удельный расход кислорода воздуха и водородный показатель среды в реакторе-окислителе. Следовательно, всю технологию очистки воды от сероводорода железо-каталитическим методом следует рассматривать с учётом взаимного влияния и степени значимости этих факторов при одновременном протекании трёх главных стадий процесса: связывания, регенерации и разделения в одном технологическом аппарате – реакторе-окислителе с ультрафильтрационным разделителем технологических потоков.

Процесс связывания протекает в гетерогенной среде, представленной в основном молекулярным (газообразным) сероводородом (H_2S), гидросульфид (HS^-) и сульфид (S^{2-}) ионами – истинно растворёнными соединениями, а также гидроксидом железа (III) – суспензией твёрдого вещества. При связывании сероводорода в результате взаимодействия нерастворимого $Fe(OH)_3$ с сероводородом и его производными, образуется нерастворимая фаза в виде FeS (Fe_2S_3). Форма нахождения сероводорода в воде, как и массовая концентрация активных ионов железа (III), вступающих в реакцию связывания определяется степенью диссоциации, прямо зависящую от pH среды.

Параллельно реакции связывания растворимых форм сероводорода в нерастворимый сульфид железа протекает реакция его окисления до гидроксида железа (III) и сопутствующие реакции прямого каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха. Совокупность всех происходящих

взаимодействий представляет собой сложную систему взаимовлияния реакций образования сульфида железа с его окислением (регенерацией) обратно в $Fe(OH)_3$, при этом фактором, определяющим продолжительность протекания железо-каталитического окисления может быть, как стадия связывания, так и стадия регенерации $Fe(OH)_3$.

Немаловажной особенностью при окислении сероводорода в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков следует считать образующийся слой гидроксида железа (III) на поверхности полволоконных мембран, выступающий определённым барьером и способствующий дополнительному связыванию микроконцентраций сероводорода. Формирование железо-окисной плёнки зависит от гидравлического режима работы реактора-окислителя, который, в свою очередь, определяется временем контакта, интенсивностью подачи кислорода воздуха, режимом фильтрования и удельным съёмом пермеата с поверхности мембраны.

Эти особенности следует учитывать, как при анализе получаемых результатов, так и при разработке общей технологии очистки сероводородных вод железо-каталитическим методом. Кроме оценки влияния каждого фактора на эффект очистки необходимо также установить, какой из факторов наиболее значим для функционирования всего процесса в целом, что особенно важно при составлении технологической схемы.

4.1.1 Влияние концентрации гидроксида железа (III)

Основным этапом железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха выступает стадия связывания $\sum H_2S$ ионами железа $[Fe^{3+}]$ в нерастворимую фазу, представленную FeS и Fe_2S_3 .

Представленные в виде графика на рисунке 3.2 результаты исследований показали выраженную нелинейную зависимость степени удаления сероводорода из воды от массовой концентрации гидроксида железа (III). На представленных зависимостях на рисунке 3.3 при одно- и двукратной стехиометрической концентрации катализатора в реакторе-окислителе 100 и 200 мг/дм³, наблюдался редокс-потенциал среды с отрицательным значением, что свидетельствует о явном

наличии свободного (не связанного) сероводорода. Рост Eh -потенциала до стабильных положительных значений ($\geq + 30,0$ мВ), указывающих на отсутствие свободного сероводорода в реакционной среде и полноту протекания реакции связывания был зафиксирован при концентрациях гидроксида железа (III), начиная от 700 мг/дм^3 .

В результате обработки полученных данных возможно выделить и математически описать две зоны снижения величины остаточного сероводорода в воде в зависимости от концентрации катализатора:

- первая зона, или «критическая», описываемая зависимостью, стремящейся к достижению остаточной концентрации сероводорода в очищенной воде до пределов ПДК и описываемая уравнением $y = -2E-08x^3 + 4E-05x^2 - 0,0171x + 1,6$. Коэффициент детерминации полученного уравнения составляет $R^2 = 0,95$.

- вторая зона, «оптимальная», описываемая зависимостью, стремящейся к достижению остаточной концентрации сероводорода в очищенной воде меньшей чем ПДК и описываемая уравнением $y = -7E-09x^3 + 3E-05x^2 - 0,0437x + 17,969$. Коэффициент детерминации полученного уравнения составляет $R^2 = 0,98$.

Эмпирические данные, полученные в ходе исследования влияния концентрации железа о величину остаточного сероводорода в пермеате позволяют вывести уравнение для определения концентрации катализатора в реакторе окислителе, с учётом используемого реагента – железного коагулянта на основе Fe^{3+} ($FeCl_3$) его активной части в пересчёте на гидроокись, а также концентрации суммарного сероводорода в исходной воде:

$$D_{Fe} = \frac{5,0 \cdot C_{\Sigma H_2S}}{0,00015525 \cdot pH^2 - 0,00414 \cdot pH + 0,0390712}$$

где D_{Fe} – концентрация товарного продукта, железного коагулянта, мг/дм^3 ; $C_{\Sigma H_2S}$ – концентрация суммарного сероводорода в исходной воде, мг/дм^3 ; pH – водородный показатель исходной воды.

Оценивая влияние концентрации гидроксида железа (III) в общем процессе связывания-окисления следует отметить зависимость достаточной для полного связывания $Fe(OH)_3$ от pH среды. Недостаток катализатора при высоких pH

замедляет время наступления полного связывания сероводорода, вследствие чего для достижения остаточной концентрации H_2S в очищенной воде менее величины ПДК необходимо увеличивать время пребывания в реакторе-окислителе.

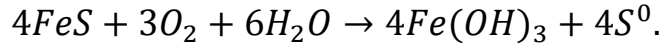
Из полученных экспериментальных данных и изложенного выше следует, что этап связывания сероводорода гидроксидом железа (III) при исходной концентрации $\sum H_2S$ от 1 до 50 мг/дм³ предпочтительно проводить при концентрациях железа не менее 500 мг/дм³ и pH среды в диапазоне от 6,5 до 7,5 единиц.

4.1.2 Влияние удельного расхода кислорода воздуха на степень удаления сероводорода из воды

Второй по значимости ступенью при железо-каталитическом окислении сероводорода кислородом воздуха является стадия регенерации продуктов первого этапа – связывания. Регенерация, как было указано ранее, осуществляется кислородом воздуха, параллельно которой протекает ряд сопутствующих и сопряжённых реакций окисления. Для оценки влияния расхода кислорода воздуха, как удельной величины на эффект удаления сероводорода из воды была проведена серия экспериментов с разными концентрациями катализатора и pH реакционной среды. Полученные данные представлены в виде графиков на рисунках 3.8 – 3.10. Результаты исследований показали значимое влияние расхода подаваемого воздуха (кислорода) в реактор-окислитель на величину остаточного сероводорода, динамику регенерации и её продолжительность.

Рассматривая полученные экспериментальные данные с точки зрения окислительно-восстановительных взаимодействий во всей системе железо-каталитической технологии, величины Eh -потенциалов могут быть представлены частными уравнениями. В случае железо-каталитического окисления в окислительно-восстановительных реакциях синтезируется или участвует растворитель (вода), а реагирующий с сероводородом гидроксид железа (III) образует нерастворимое соединение, т.е. практически не принимает участия в окислительно-восстановительном процессе. Регенерация образующихся после этапа связывания сероводорода – сульфидов железа II с участием кислорода

воздуха обобщённо может быть описана реакцией:



Константа равновесия для данной окислительно-восстановительной реакции будет следующая:

$$K = \frac{[Fe(OH)_3]^4 \cdot [S^0]^4}{[FeS]^4 \cdot [O_2]^3 \cdot [H_2O]^3}.$$

Связь между нормальными потенциалами и константами равновесия окислительно-восстановительных реакций может быть определена уравнением:

$$\lg K_{red/ox} = \frac{n \cdot (E_{0I} - E_{0II})}{0,059},$$

где E_{0I} – стандартный ред-окс потенциал реакции $FeS + 3\bar{e} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 + S^0$; E_{0II} – нормальный ред-окс потенциал реакции $O_2 + 4\bar{e} + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$; n – число теряемых или приобретаемых электронов; 0,059 – коэффициент $\left[2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{F}\right]$.

Тогда, при совместном решении выше представленных уравнений получаем:

$$E_{0I} - E_{0II} = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Fe(OH)_3]^4 \cdot [S^0]^4}{[FeS]^4 \cdot [O_2]^3 \cdot [H_2O]^3}.$$

Из полученного уравнения следует, что в него входят вещества с минимальной растворимостью в водных растворах. Концентрация ионов $[H^+]$, характеризующая зависимость ред-окс потенциала от pH среды в полученном уравнении отсутствует. С другой стороны, величина окислительно-восстановительного потенциала ред-окс систем в значительной степени определяется концентрацией протонов водорода. В интервале значений pH от 5 до 14 единиц ред-окс потенциал системы $[FeS + O_2]$ прямо пропорционален изменению pH -среды раствора. В более кислых средах эта зависимость не сохраняется, так как начинается разложение сульфида железа с образованием новой ред-окс системы.

Таким образом, следуя из вышеописанного, а также графиков, представленных на рисунках 3.8 – 3.10 процесс регенерации сульфида железа кислородом воздуха предпочтительнее проводить в диапазоне значениях pH среды

от 6,5 до 8,5 единиц.

В проведённых экспериментальных исследованиях установлено, что увеличение расхода кислорода воздуха до значений, превышающих одну стехиометрическую дозу в 3-5 раз, в диапазоне pH от 6,0 до 7,0, обуславливало снижение остаточной концентрации сероводорода в пермеате до значений ПДК (рис.3.8). При этом наиболее выраженное влияние кислорода воздуха на процесс железо-каталитического окисления зафиксировано в щелочной среде, в промежутке pH от 9,0 до 10,0 (рис.3.8). Увеличение расхода воздуха с одной стехиометрической дозы ($0,1 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$) до пяти и далее до 10 доз ($0,5$ и $1,0 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ соответственно) при концентрации катализатора $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$ сопровождалось снижением остаточного $\sum H_2S$ в среднем в 2 – 4 раза. В экспериментах с концентрацией гидроксида железа (III) 500 и $1000 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (рис. 3.9 и 3.10) наблюдалось снижение влияния расхода воздуха на величину остаточного сероводорода. При концентрации гидроксида железа (III) равной $500 \text{ мг}/\text{дм}^3$ и той же кратности увеличения расхода воздуха остаточный сероводород в пермеате снижался уже в 2 – 3 раза, а при концентрации катализатора $1000 \text{ мг}/\text{дм}^3$ в 1,5 – 2 раза.

Наименьшее влияние расхода воздуха на остаточную концентрацию сероводорода, не зависимо от концентрации катализатора установлено в промежутке pH от 6,0 до 7,5 единиц (рис. 3.8 – 3.10). Экспериментально установленный оптимальный удельный расход воздуха при железо-каталитическом окислении сероводорода в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков который составил $1,0 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ очищаемой воды. Сокращение удельной подачи воздуха менее $0,5 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ переводит положительный характер протекания процесса в сторону увеличения продолжительности каталитического окисления сероводорода и потребует корректировки pH в направлении подкисления среды, что вызовет дополнительный расход реагента.

Таким образом увеличение расхода воздуха, подаваемого в реактор-окислитель, не только ускоряет процесс регенерации, но и может способствовать

увеличению числа соударений молекул, участвующих в процессе железо-каталитического окисления сероводорода за счёт интенсивного перемешивания среды, что даёт возможность частично контролировать характер и направление синтеза серосодержащих продуктов, образующихся в процессе очистки воды от сероводорода.

4.1.3 Влияние температуры среды

Удаление сероводорода из воды железо-каталитическим методом сложный термодинамический процесс, состоящий из большого количества цепных и сопряжённых реакций, сродство и скорость протекания которых так или иначе зависит от температуры реакционной среды.

Зависимость остаточного $\sum H_2S$ в очищенной воде от температуры среды при железо-каталитическом окислении сероводорода в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков представлена на рисунке 3.11 из которого следует, что изменение температуры среды при избытке катализатора (концентрация 500 и 1000 мг/дм³) значимого влияния на величину остаточного сероводорода в пермеате не оказывает. При стехиометрической концентрации гидроксида железа (III) – 100 мг/дм³ повышение температуры среды на 10 °С ведёт к снижению остаточного содержания $\sum H_2S$ менее чем на 0,1 %. Полученные при проведении однофакторного эксперимента данные указывают на то, что температура очищаемой воды и реакционной среды не оказывает заметного влияния на процесс железо-каталитического окисления сероводорода, однако, в определённых случаях, например, в процессах с множественными межфакторными взаимодействиями, может влиять на общий эффект очистки.

Установленное незначительное влияние температуры среды на железо-каталитическое окисление, в первую очередь связанное с его высоким химическим сродством [143] – способностью $\sum H_2S$ соединяться с $Fe(OH)_3$ и образовывать с ним сульфиды железа (II) и (III), в меньшей степени склонные давать новые, более сложные соединения (например, полисульфиды). К тому же исследуемые в рамках железо-каталитического окисления сероводорода в природных водах диапазоны концентраций катализатора характеризуются

избытком исходного реагента – $Fe(OH)_3$ при относительно малых исходных значениях концентрации ΣH_2S в воде, (до 50 мг/дм³) что так же снижает влияние температуры на эффект очистки.

4.1.4 Влияние водородного показателя среды

Железо-каталитическое окисление сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков физико-химический процесс, в кинетике которого наиболее значимую роль выполняет водородный показатель среды. Приведённые теоретические выкладки в главе 1 и полученные экспериментальные данные в главе 3 не только подтверждают, но и показывают мультиколлинеарность данного параметра по отношению к другим.

Влияние pH среды на формы нахождения сероводорода в воде. Сероводород, как слабая двухосновная кислота, имеющая, как правило, газообразное состояние в водных растворах при константах ионизации $K_1 = 8,9 \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$ диссоциирует в две ступени с образованием гидросульфид-иона HS^- и сульфид-иона S^{2-} . Нахождение сероводорода в той или иной форме в зависимости от pH-среды при железо-каталитическом окислении сопровождается протеканием двух конкурирующих реакций: связывания с образованием ди- и трисульфида железа и многочисленными реакциями регенерации продуктов образования. То есть, водородный показатель среды имеет не только прямое влияние на формы сероводорода в воде, но и опосредованное на последующие реакции связывания→регенерации.

Влияние pH среды на регенерацию железа кислородом воздуха. Ранее экспериментально установлено, что влияние кислорода воздуха на протекание железо-каталитического окисления сероводорода имеет нелинейный характер взаимодействия с водородным показателем. Изменение pH оказывает только косвенное влияние на изменение количества необходимого кислорода, основное назначение которого направлено на окисление образовавшихся сульфидов железа (II) и (III). Изменение pH среды в слабощелочную сторону сопровождается увеличением количества кислорода воздуха, необходимого для регенерации

сульфидов железа. Рост требуемого количества кислорода при высоких pH связан, в первую очередь, с активностью ионов железа и необходимостью обеспечения количества соударений молекул, участвующих в реакциях. В случае со слабокислой средой ситуация обратная. При достаточном количестве активных ионов железа, избыток подаваемого кислорода дополнительного эффекта не даёт, в то время как его интенсивная подача может стать причиной принудительной дегазации газообразного сероводорода. В свою очередь следует отметить, что избыток или недостаток кислорода при разном числе соударений молекул сопровождается протеканием реакциями с выделением атомарного водорода или гидроксида, так или иначе меняющих pH среды до значений, отвечающих направлению протекающих реакций.

Влияние pH среды на температуру. Изменение величины pH в реакционной среде способствует протеканию эндо- или экзотермических реакций, в последующем меняющих температуру этой среды. В технологии железокаталитического окисления сероводорода это явление малозначительно по причине природы протекающих реакций и сравнительно малых количеств реагирующих веществ, вступающих во взаимодействие. Таким образом, в большей степени, влияние pH на температуру среды в исследуемом процессе лишь косвенно оказывают влияние.

Влияние pH среды на время контакта. Описанные выше закономерности железокаталитического окисления сероводорода основаны на химических реакциях, скорость протекания которых зависит от количества элементарных соударений взаимодействующих частиц в единицу времени и заканчивающихся химическим превращением. Скорость химической реакции так же связана с условиями её проведения. Изменение pH в сторону слабокислой среды в значительной степени увеличивает скорость реакций железокаталитического окисления сероводорода и, тем самым, обеспечивает меньшее время пребывания очищаемой воды в реакторе-окислителе. В слабощелочной среде наблюдается обратная динамика: снижение концентрации ионов $[Fe^{3+}]$ при росте pH уменьшает вероятность протекания реакций связывания в связи с чем требуется большее время

для регенерации образовавшихся сульфидов железа до гидроксида железа для его повторного взаимодействия со свободным сероводородом в реакционной среде и, далее, в пермеате.

Проведённые экспериментальные исследования, изложенные в п.3.1.4 подтверждают высокую значимость параметра pH в общей кинетике железо-каталитического окисления сероводорода. Согласно полученным данным, при других фиксированных значениях остальных параметров, рост pH среды в реакторе-окислителе на 0,5 единицы в среднем ведёт к увеличению остаточной концентрации сероводорода в пермеате в 2,0 – 3,0 раза относительно предыдущего значения.

4.1.5 Влияние времени контакта

Необходимое время контакта очищаемой воды с реакционной средой – величина, полностью зависящая от рассмотренных ранее физико-химических параметров железо-каталитического окисления сероводорода. Наибольшее влияние на время контакта, следуя химическим свойствам процесса железо-каталитического окисления сероводорода оказывает показатель pH среды.

Из полученных по результатам экспериментов графических зависимостей, представленных на рисунках 3.4 – 3.6 следует, что при стехиометрической концентрации катализатора – 100 мг/дм³ (2 мг/мг H_2S) снижение сероводорода до ПДК питьевой воды возможно при времени контакта 0,5 – 1,0 ч в диапазоне pH от 6 до 8 единиц (рис.3,4). При увеличении концентрации гидроксида железа (III) в реакторе окислителе до 500 мг/дм³ снижение остаточной концентрации сероводорода до значения ПДК наблюдалось уже при времени контакта 0,25 ч и pH 6,0. При времени контакта 0,5 и 1,0 ч требуемый эффект был достигнут в диапазоне водородного показателя от 6,0 до 9,0 (рис.3,5).

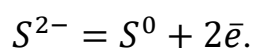
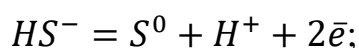
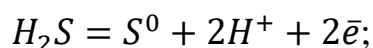
Последующее увеличение концентрации катализатора до 1000 мг/дм³ при времени контакта 0,25 ч позволило достигнуть требуемого эффекта очистки в диапазоне pH от 6,0 до 7,5 (рис.3,6), в то время как при дальнейшем увеличении времени контакта до 0,5 и 1,0 ч эффект в сравнении с результатами исследований при концентрации 500 мг/дм³ возрастает на 25 – 30 %.

Полученные данные подтверждают реальную возможность регулирования эффективности железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха путём корректировки продолжительности протекания процесса. Реализацию очистки воды от сероводорода в слабощелочной среде следует проводить при времени контакта 1,0 ч. В нейтральной и слабокислой среде достаточным будет время контакта 0,25 – 0,5 ч.

4.1.6 Химико-термодинамическая оценка окислительно-восстановительных процессов, протекающих при железо-каталитическом окислении сероводорода

Процесс железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков сопровождается рядом цепных и сопряжённых реакций, протекание каждой из которых зависит от многих факторов: стадии процесса и его продолжительности; формы нахождения сероводорода в воде и его общего количества; температуры и водородного показателя среды исходного раствора в реакторе-окислителе; удельного расхода окисляющего реагента – кислорода воздуха. Полный учёт влияния перечисленных факторов при их совместном взаимодействии является достаточно сложной задачей.

Согласно приведённым опытным данным [66,68,118,] основным продуктом окисления сероводорода, в том числе и железо-каталитическом, как правило, является молекулярная сера S^0 :



Помимо синтеза молекулярной серы, процесс железо-каталитического окисления сероводорода сопровождается образованием многочисленных форм оксидов серы – тиосульфатов, сульфитов, сульфатов и целого ряда политионатов. Количественное соотношение между синтезированными формами зависит, в первую очередь, от pH среды. Ввиду принятого в исследованиях диапазона pH

среды термодинамическую систему рассматривали только в его пределах, то есть от 6 до 9 единиц, следовательно, реакции с участием сульфид иона (S^{2-}) исключали ввиду его весьма малой константы диссоциации равной $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$, и начала его появления в растворе при pH более 10,0 единиц. По имеющимся в литературе данным, при низких значениях pH основными продуктами окисления являются: при недостатке окислителя - элементарная сера, при избытке - сульфаты [66,68,118]. При окислении гидросульфида и сульфида образуются тиосульфат, сульфит и сульфат [118,120], при этом основная часть в обоих случаях приходится на тиосульфат. В опытах В.М. Левченко и К.А. Макарова основным продуктом окисления сероводорода и гидросульфида натрия являлась элементарная сера [30].

Химико-термодинамическую оценку окислительно-восстановительных процессов, протекающих при железо-каталитическом окислении сероводорода и сопутствующих этому образованию продуктов ред-окс взаимодействий возможно охарактеризовать по трём основным критериям:

- изобарно-изотермическому потенциалу;
- числу соударений молекул, участвующих в реакции;
- pH среды.

Направление и характер протекания реакций определяется изменением энергии Гиббса (ΔG). Очистка природных вод от сероводорода методом железо-каталитического окисления процесс, проводимый при относительно низких для классического катализа температурах, лежащих в пределах от 5 до 30 °С. Протекание такого процесса без притока энергии извне, практически полностью исключает несамопроизвольные (эндергонические) реакции, где $\Delta G > 0$.

При проведении железо-каталитического окисления сероводорода в воде энергетически более выгодными с точки зрения термодинамики являются самопроизвольные (экзергонические) реакции без притока энергии извне, где $\Delta G < 0$.

Тем не менее, часть эндергонических реакций сопряжены с экзергоническими и могут осуществляться за счёт выделяемой энергии последних. В таком случае возможно протекание реакций с относительно небольшим

абсолютным значением величины ΔG . Зная изменение энергии Гиббса возможно предположить наиболее вероятные химические превращения в реакторе-окислителе при проведении железо-каталитического окисления сероводорода в водных растворах.

Большинство реакций, протекающих при железо-каталитическом окислении сероводорода имеют экзергонический характер, однако вероятность осуществления таких взаимодействий определяется и возможным числом соударений молекул. Следовательно, чем больше молекул участвует в реакции, тем меньшая вероятность её протекания в этом направлении.

Для более точной химико-термодинамической оценки окислительно-восстановительных реакций и синтезируемых при этом продуктов весь цикл очистки следует рассматривать как три основных последовательных этапа: связывание сероводорода; окисление сульфидов железа до его гидроксида (регенерация); прямое окисление сероводорода кислородом воздуха. Для каждого из этапов расчёт изменения энергии (изобарно-изотермического потенциала) производили по формуле Гиббса — Гельмгольца с учётом постоянной температуры и давления для нормальных условий.

Для проведения термодинамической оценки по приведённым критериям были проанализированы более 200 возможных реакций, протекающих при железо-каталитическом окислении сероводорода кислородом воздуха. Ранжирование возможных реакций в диапазоне pH от 6 до 9 по величине изобарно-изотермического потенциала для каждого из трёх этапов железо-каталитического окисления представлены в таблицах 4.1 – 4.3.

Согласно выполненному ранжированию на стадии связывания сероводорода и гидросульфида по величине потенциала ΔG наиболее предпочтительными являются реакции с образованием: в первом случае – элементарной серы S^0 , во втором – сульфатов SO_4^{2-} . Затем предпочтительность реакций имеет следующую последовательность:

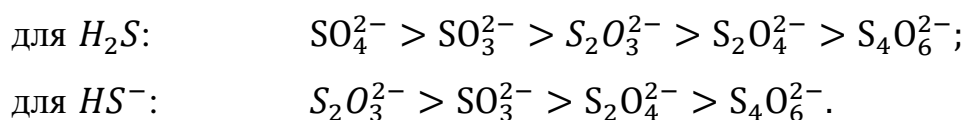
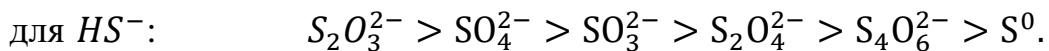
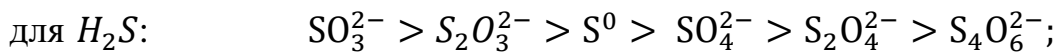


Таблица 4.1 – Ранжирование возможных реакций связывания сероводорода по изобарно-изотермическому потенциалу в диапазоне pH от 6 до 9

№ п.п	Реакция	ΔG^0 , кДж/моль	Продукты реакции, мг/мг $\sum H_2S$		
			FeS/Fe_2S_3	S^0/S_nO_m	H^+
Связывание молекулярного сероводорода					
1	$3H_2S + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S^0 + 6H_2O$	-186	1,72	0,31	-
2	$3H_2S + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + SO_4^{2-} + 2H_2O + 8H^+$	+18	1,72	0,94	0,08
3	$2H_2S + Fe(OH)_3 \rightarrow FeS + SO_3^{2-} + 7H^+$	+145	1,29	1,18	0,1
4	$3H_2S + Fe(OH)_3 \rightarrow FeS + S_2O_3^{2-} + 9H^+$	+146	0,86	1,1	0,09
5	$4H_2S + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S_2O_4^{2-} + 2H_2O + 10H^+$	+192	1,29	0,94	0,07
6	$6H_2S + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S_4O_6^{2-} + 18H^+$	+289	0,86	1,1	0,09
Связывание гидросульфид-иона					
7	$3HS^- + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + SO_4^{2-} + 2H_2O + 5H^+$	-102	1,77	0,97	0,05
8	$5HS^- + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2S_3 + S_2O_3^{2-} + 3H_2O + 5H^+$	-87	1,26	0,68	0,03
9	$4HS^- + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2S_3 + SO_4^{2-} + 2H_2O + 6H^+$	-68	1,57	0,73	0,05
10	$4HS^- + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2S_3 + SO_3^{2-} + 3H_2O + 4H^+$	-48	1,57	0,61	0,03
11	$3HS^- + Fe(OH)_3 \rightarrow FeS + S_2O_3^{2-} + 6H^+$	26	0,89	1,13	0,06
12	$4HS^- + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S_2O_4^{2-} + 2H_2O + 6H^+$	32	1,33	0,97	0,05
13	$6HS^- + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S_4O_6^{2-} + 12H^+$	49	0,89	1,13	0,06
14	$4HS^- + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + 2SO_3^{2-} + 10H^+$	65	1,33	1,21	0,08
15	$5HS^- + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2S_3 + S_2O_4^{2-} + 2H_2O + 7H^+$	66	1,26	0,78	0,04
16	$7HS^- + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2S_3 + S_4O_6^{2-} + 13H^+$	83	0,9	0,97	0,06

Однако, по числу соударений молекул в обоих случаях наиболее вероятны реакции с образованием сульфитов SO_3^{2-} и тиосульфатов $S_2O_3^{2-}$, так как для их протекания необходимо столкновение всего трёх и четырёх молекул, против пяти в случае окисления сероводорода до сульфатов или серы и шести – восьми до политионатов. То есть, последовательность в этом случае будет иметь вид:



Практически все реакции связывания протекают с выделением протона водорода, что приводит к снижению pH среды в реакторе-окислителе.

Для образующихся на первом этапе сульфидов и дисульфидов железа в процессе их регенерации кислородом воздуха характерно аналогичное протекание реакций с образованием, в первую очередь, оксидов серы. Наименее предпочтительными реакциями по величине изобарно-изометрического

потенциала являются реакции окисления сульфидов железа с образованием коллоидной серы.

Таблица 4.2 – Ранжирование возможных реакций регенерации железа по изобарно-изотермическому потенциалу в диапазоне pH от 6 до 9

№ п.п	Реакция	ΔG^0 , кДж/ моль	Продукты реакции, мг/мг FeS/Fe_2S_3			
			Fe $(OH)_3$	$S^0/$ S_nO_m	H^+	OH^-
Регенерация сульфида железа						
1	$4FeS + 11O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4SO_4^{2-}$	-4034	1,22	1,09	-	-
2	$4FeS + 9O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4SO_3^{2-}$	-2974	1,22	0,91	-	-
3	$4FeS + 7O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 2S_2O_4^{2-}$	-2190	1,22	0,73	-	-
4	$2FeS + 5O_2 + 4H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	-1772	1,22	1,09	0,01	-
5	$2FeS + 5O_2 + 4H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2SO_3^{2-} + 2OH^-$	-1572	1,22	0,91	-	0,19
6	$2FeS + 4O_2 + 4H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 2Fe(OH)_3 + S_2O_4^{2-} + 2OH^-$	-1180	1,22	0,73	-	0,19
7	$FeS + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow$ $\rightarrow Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + OH^-$	-1051	1,22	1,09	-	0,19
8	$2FeS + 3O_2 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + S_2O_3^{2-}$	-1003	1,22	0,64	-	-
9	$4FeS + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4S^0$	-930	1,22	0,36	-	-
10	$FeS + O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + S^0 + OH^-$	-275	1,22	0,36	-	0,19
11	$2FeS + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2S^0 + 2H^+$	-220	1,22	0,36	0,01	-
Регенерация дисульфида железа						
12	$2Fe_2S_3 + 15O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6SO_4^{2-}$	-5678	1,03	1,39	-	-
13	$4Fe_2S_3 + 15O_2 + 12H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 8Fe(OH)_3 + 6S_2O_3^{2-}$	-3235	1,03	0,81	-	-
14	$2Fe_2S_3 + 9O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 3S_2O_4^{2-}$	-2912	1,03	0,92	-	-
15	$Fe_2S_3 + 7O_2 + 4H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3SO_4^{2-} + 2H^+$	-2594	1,03	1,39	0,01	-
16	$2Fe_2S_3 + 7O_2 + 7H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 4Fe(OH)_3 + 3S_2O_3^{2-} + 2H^+$	-2391	1,03	0,81	0,00 5	-
17	$2Fe_2S_3 + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6S^0$	-1022	1,03	0,46	-	-
18	$Fe_2S_3 + 2O_2 + 4H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3S^0 + 2OH^-$	-596	1,03	0,46	-	0,16
19	$Fe_2S_3 + O_2 + 4H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3S^0 + 2H^+$	-266	1,03	0,46	0,01	-

Так данные, приведённые в таблице 4.2, свидетельствуют о том, что энергетически более выгодны реакции с образованием сульфата, сульфита и тиосульфата, причём с переходом от сульфида к дисульфиду железа и ростом количества окислителя – кислорода воздуха, предпочтительность синтеза этих соединений серы возрастает. В свою очередь образование коллоидной серы, как это

следует из таблицы 4.1, по числу соударений с большей вероятностью должно протекать в кислой среде, чем в щелочной.

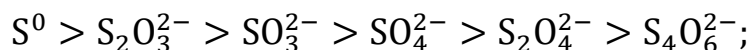
Таблица 4.3 – Ранжирование возможных реакций прямого окисления сероводорода по изобарно-изотермическому потенциалу в диапазоне pH от 6 до 9

№ п.п	Реакция	ΔG^0 , кДж/моль	Продукты реакции, мг/мг ΣH_2S		
			S^0/S_nO_m	H^+	OH^-
Окисление молекулярного сероводорода					
1	$2H_2S + 3O_2 = 2SO_3^{2-} + 4H^+$	-224,5	2,35	0,06	-
2	$2H_2S + 2O_2 = S_2O_3^{2-} + H_2O + 2H^+$	-170,8	1,65	0,03	-
3	$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + H^+$	-170,8	2,82	0,06	-
4	$2H_2S + O_2 = 2S^0 + 2H_2O$	-100,3	0,94	-	-
Окисление гидросульфид- иона					
5	$2HS^- + 3O_2 = 2SO_3^{2-} + 2H^+$	-243,8	2,42	0,03	-
6	$2HS^- + 2O_2 = S_2O_3^{2-} + H_2O$	-189,9	1,70	-	-
7	$HS^- + 2O_2 = SO_4^{2-} + H^+$	-180,3	2,91	0,03	-
8	$2HS^- + O_2 = 2S^0 + 2OH^-$	-81,2	0,97	-	0,51
9	$2HS^- + 3O_2 = S_2O_4^{2-} + 2OH^-$	-61,5			
10	$4HS^- + 5O_2 = S_4O_6^{2-} + 4OH^-$	-60,1			

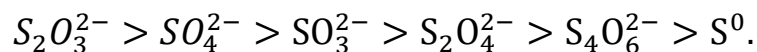
Такая последовательность протекания реакций может быть объяснена с позиций известного принципа Ле Шателье [144,145]. Так, синтезу коллоидной серы в щелочном растворе препятствует сопутствующее образование ионов OH^- , и в данных условиях предпочтительней реакция окисления сероводорода до сульфатов, образование которых сопровождается выделением ионов водорода и наоборот, в кислой среде присутствующие в избытке ионы H^+ являются естественным тормозом протекания реакций окисления сероводорода до сульфитов и сульфатов.

Предпочтительность протекания реакций регенерации сульфидов железа (II) и (III) по величине изобарного потенциала будет иметь следующую последовательность:

в слабокислой среде, при недостаточном количестве кислорода:

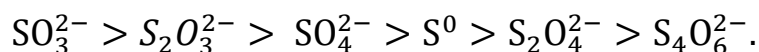


в нейтральной и слабощелочной средах при избытке кислорода:



Сопутствующие реакции прямого, некаталитического окисления

сероводорода и гидросульфида кислородом воздуха по абсолютным значениям величины ΔG протекают в последовательности:



Реакции некаталитического окисления кислородом воздуха, как правило, протекают в слабощелочной и щелочной средах, начиная от $pH \geq 8,5$. В слабокислой и кислой средах ввиду высокой концентрации активных ионов железа более предпочтительна реакция связывания, что практически полностью ингибирует процесс некаталитического окисления сероводорода кислородом воздуха.

Судя по знаку изобарно-изотермического потенциала, в принципе возможны все виды реакций, приведённые в таблицах 4.1 – 4.3 с образованием каждого из оксидов серы, как и самой элементарной серы. С точки зрения термодинамики – это возможно, однако скорости протекания конкурирующих реакций могут оказать не менее существенную роль на выход компонентов, чем условия равновесия.

Поскольку очистка природных сероводородсодержащих вод железокаталитическим методом осуществляется как результат одновременной реализации этапов связывания, регенерации и разделения среды время на протекание приведённых реакций может быть ограничено именно этим обстоятельством. В таком случае, например, реакция железокаталитического окисления сероводорода кислородом воздуха до сульфатов практического значения не имеет, так как требуется значительное время на её протекание. Трудноосуществима и реакция с железокаталитическим окислением сероводорода только до коллоидной серы, поскольку одновременно происходят реакции с образованием оксидов серы, в том числе и за счёт доокисления её самой кислородом.

В общем виде схему железокаталитического окисления сероводорода можно представить в виде двух этапов:

1 этап – связывание сероводорода с его переводом в нерастворимый сульфид железа, происходит практически сразу после контакта сероводородной воды с гидроксидом железа (III);

2 этап – протекание реакций регенерации железа, требует определённого

времени и избытка окислителя – кислорода воздуха.

На основании величины изобарно-изотермического потенциала и вероятности протекания конкурирующих реакций по числу соударений молекул, участвующих в кинетике процесса железо-каталитического окисления сероводорода, для рассматриваемых этапов составлены диаграммы образования конечных продуктов по степени их вероятности (рис. 4.1-4.2).

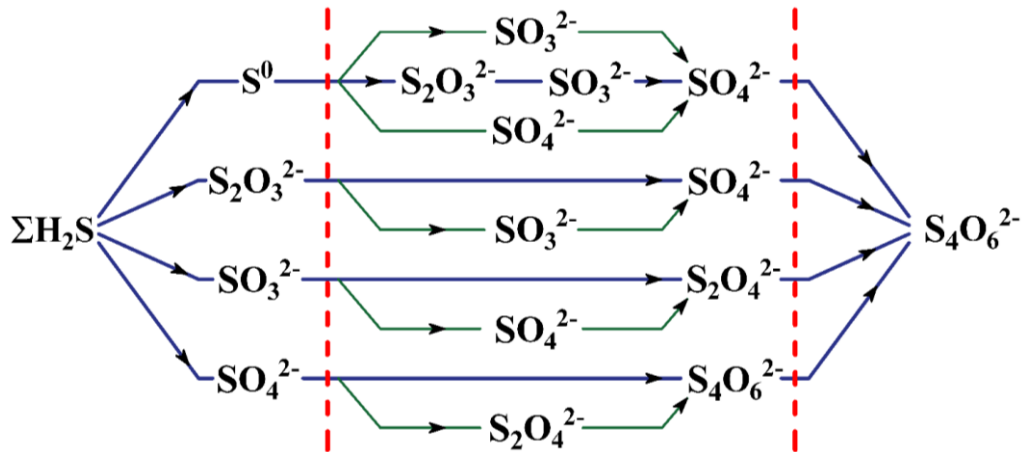


Рисунок 4.1 – Схема последовательности образования возможных конечных продуктов на этапе связывания

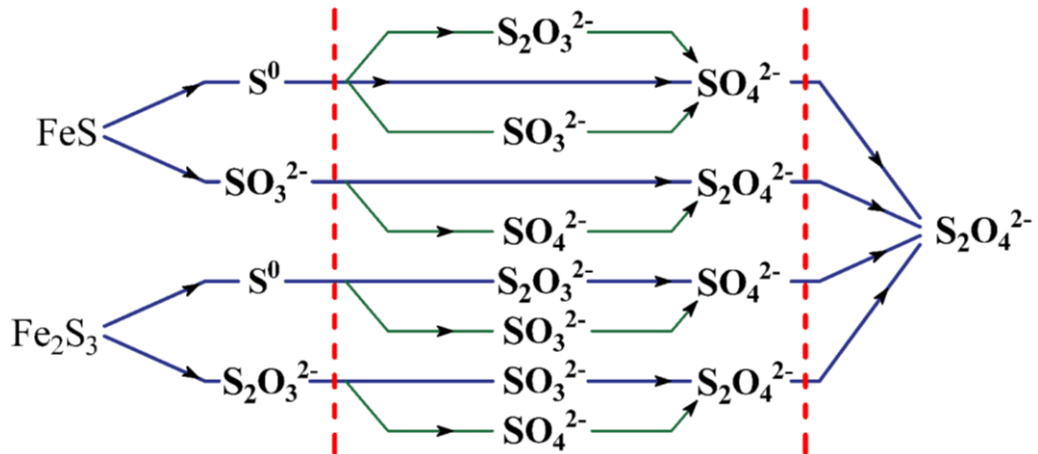


Рисунок 4.2 – Схема последовательности образования возможных конечных продуктов на этапе регенерации

Полученные диаграммы в большей степени отображают вероятностный характер протекания реакций железо-каталитического окисления, поскольку термодинамические расчёты позволяют только предположить, какие из реакций энергетически более предпочтительны для их осуществления.

Кроме рассмотренных соединений серы, образующихся при железо-каталитическом окислении сероводорода в результате окислительно-

восстановительных взаимодействий, могут образовываться и другие известные серосодержащие соединения (всего более 40), однако вероятность их образования значительно меньше. К тому же, большую часть серосодержащих продуктов оценить качественно и количественно в рамках объёма и задач настоящих исследований не представляется возможным.

Полученные зависимости диаграммы и схемы выхода продуктов окисления при одновременном связывании сероводорода в сульфид железа, его регенерации и прямого окисления кислородом воздуха в реакторе-окислителе с ультрафильтрационным разделением технологических позволяют расставить приоритеты протекания железо-каталитического процесса в целом и сформулировать выводы по оптимальному диапазону значений pH среды, в котором наиболее предпочтительно проводить процесс.

Для практического сравнения проведённой химико-термодинамической оценки окислительно-восстановительных взаимодействий, протекающих при железо-каталитическом окислении сероводорода по результатам экспериментальных исследований, представленных в пункте 3.3, были составлены диаграммы выхода продуктов ред-окс реакций в очищенной воде в зависимости от pH среды в реакторе и удельного расхода кислорода воздуха, которые представлены на рисунках 4.3 – 4.4. Сплошной линией обозначены зависимости, полученные экспериментально, пунктирной – на основании теоретических расчётов.

Расчёт процентного соотношения серосодержащих продуктов, образующихся при железо-каталитическом окислении 1 мг $\sum H_2S$, выполняли основываясь на полученных диаграммах и фактических результатах анализа пермеата на содержание в нем $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-} .

Из рисунков 4.3 и 4.4 следует, что при минимальном количестве окислителя – кислорода воздуха в слабокислой среде суммарный сероводород трансформируется в большей степени в молекулярную серу. С дальнейшим ростом pH среды, начиная от 7,5 выход молекулярной серы снижается и возрастает количество образующихся оксидов, в первую очередь тиосульфатов, затем

сульфитов, сульфатов и полиитионатов. В общем виде при минимальном расходе окислителя образуется оксидов серы при $pH = 6,0 - 20,8\%$, при $pH = 7,5 - 64,89\%$, а при $pH 9,0$ уже $92,86\%$.

В экспериментах с избыточным количеством окислителя, подаваемого в реактор, наблюдается значительный рост содержания оксидов серы, большую часть которых представляют тиосульфаты.

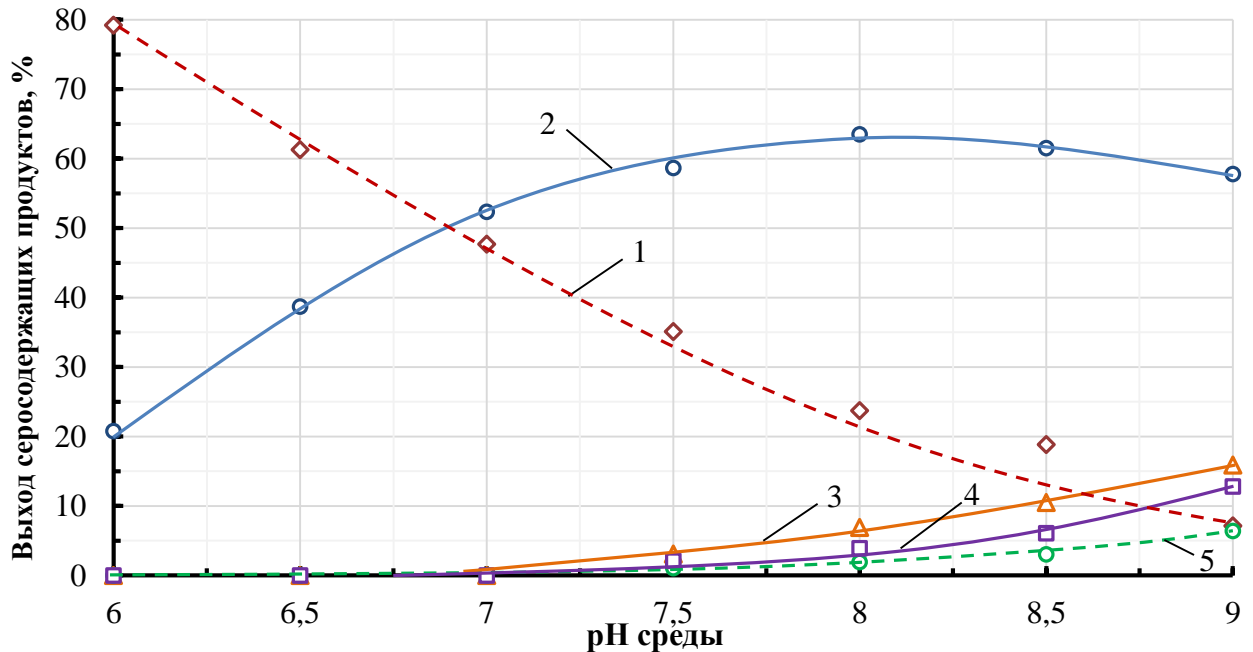
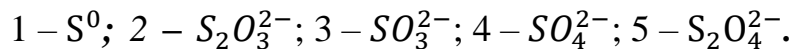


Рисунок 4.3 – Соотношения продуктов окисления сероводорода железокаталитическим методом при недостатке кислорода воздуха:



Образование большего количества оксидов серы с ростом pH среды обусловлено как увеличением количества молекул кислорода, вступающих в реакцию, так и большей динамической подвижностью уже синтезированных продуктов связывания – молекул сульфида и дисульфида железа. В данном случае растёт вероятность протекания реакций, требующих большего количества соударений. Однако, как и в случае с минимальным расходом окислителя, образование оксидов серы, таких как сульфиты, сульфаты и полиитионаты начинается от $pH = 7,5$, при этом начальное содержание тиосульфатов на порядок выше. В общем виде при избыточном расходе окислителя образуется оксидов серы при $pH = 6,0 - 60,7\%$, при $pH = 7,5 - 97,9\%$, а при pH равном $9,0$ уже $99,9\%$.

Полученные результаты химико-термодинамических расчётов показывают,

что наиболее предпочтительно проведение процесса при избытке кислорода воздуха в слабощелочной среде ($pH \geq 7,5$), поскольку именно только в этом интервале образуется наибольшее количество оксидов серы, исключая накопление коллоидной фракции, как нежелательного продукта окисления, при этом незначительно увеличивая (не более чем на 60 – 65 мг/дм³) прирост соледержания очищаемой воды.

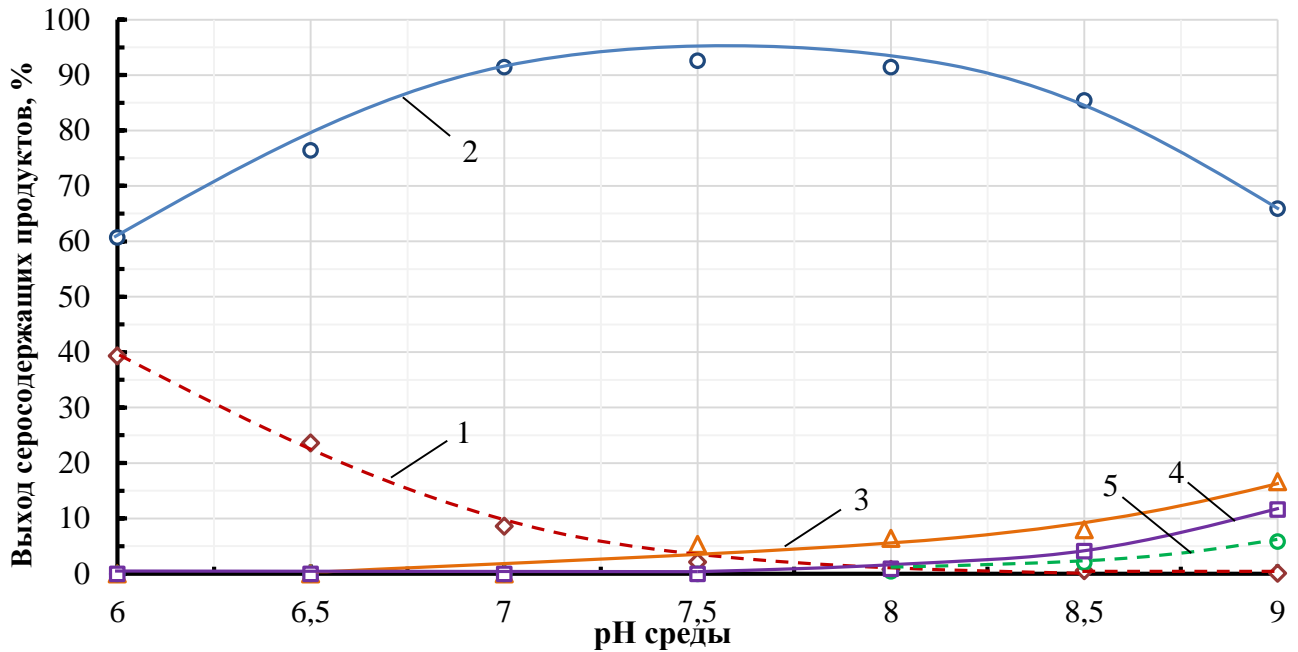


Рисунок 4.4 – Соотношения продуктов окисления сероводорода железокаталитическим методом при избытке кислорода воздуха:

1 – S^0 ; 2 – $S_2O_3^{2-}$; 3 – SO_3^{2-} ; 4 – SO_4^{2-} ; 5 – $S_2O_4^{2-}$

В реальных условиях полностью исключить образование молекулярной серы нельзя, однако полученные результаты указывают на реальную возможность технологического управления процессом, прогнозируя при этом количество и соотношение синтезируемых продуктов для тех или иных условий проведения технологического регулирования, с доведением его до желаемых результатов.

4.2 Статистическая обработка и анализ результатов многофакторного эксперимента

Статистическую обработку результатов реализации матрицы ортогонального центрального композиционного плана выполняли в программном комплексе *STATISTICA 10* по известным методикам [146,147,148]. Обработка данных

позволила получить регрессионную модель процесса железо-каталитического окисления сероводорода в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков в виде полного квадратичного полинома:

$$y = 6,933 + 0,00262x_1 - 0,00344x_2 + 1,006x_3 - 1,965x_4 + 0,000003x_1^2 + 0,000004x_2^2 - 0,0859x_3^2 + 0,161x_4^2 - 0,00002x_1x_2 - 0,001747x_1x_3 + 0,003x_1x_4 + 0,000055x_2x_3 - 0,00019x_2x_4 - 0,1376x_3x_4;$$

Дисперсионный анализ, значения и оценка коэффициентов уравнений полиномиальной регрессии, математически описывающих совокупность происходящих процессов железо-каталитического окисления сероводорода, а также величины относительной среднеквадратичной ошибки представлены в виде таблиц 4.4 – 4.6.

Таблица 4.4 – Дисперсионный анализ математической модели

№ п/п	Фактор	Сумма квадратов	сс	Средний квадрат ошибки MS-ошибка	F-критерий	Расчётный уровень значимости p
1	(1) $X_1 (L)$	3,37300	1	3,373004	7568,67	0,000000
2	$X_1 (Q)$	0,00001	1	0,000015	0,03	0,855292
3	(2) $X_2 (L)$	7,15732	1	7,157316	16060,28	0,000000
4	$X_2 (Q)$	3,65918	1	3,659175	8210,81	0,000000
5	(3) $X_3 (L)$	0,13084	1	0,130843	293,60	0,000000
6	$X_3 (Q)$	0,00213	1	0,002129	4,78	0,033565
7	(4) $X_4 (L)$	8,48135	1	8,481351	19031,27	0,000000
8	$X_4 (Q)$	0,82473	1	0,824733	1850,62	0,000000
9	1L на 2L	0,51440	1	0,514395	1154,25	0,000000
10	1L на 3L	0,00519	1	0,005188	11,64	0,001286
11	1L на 4L	0,15357	1	0,153567	344,59	0,000000
12	2L на 3L	0,00179	1	0,001789	4,01	0,050579
13	2L на 4L	0,21454	1	0,214535	481,39	0,000000
14	3L на 4L	0,13473	1	0,134726	302,31	0,000000
15	Потеря согласия	2,08351	10	0,208351	467,52	0,000000
16	Чистая ошибка	0,02228	50	0,000446		
17	Общая вариативность SS	26,871	74			

На основании дисперсионного анализа полученной математической модели была установлена теснота совместного влияния факторов на результат через индекс множественной корреляции. Значение индекса составило $R=0,96$, что говорит о достаточно точном описании уравнением регрессии фактических данных

и сильном влиянии факторов на результат.

Для более объективной оценки полученной математической модели был рассчитан и скорректирован коэффициент детерминации. Для полученного уравнения коэффициент детерминации $R^2 = 0,9216$, а его скорректированное значение $\bar{R}^2 = 0,903$. Близкое к единице значение говорит о том, что в полученной регрессионной модели поведение Y на 90,3 % объясняется изменением принятых переменных, что подтверждает её высокую точность.

Таблица 4.5 – Оценки эффектов регрессии для кодированных значений факторов

№ п/п	Фактор	Эффект	Ст. ошибка Чист.ошибк.	$t(50)$	p	Дов. предел -95, %	Дов. предел +95, %	Коэфф.	Ст. ошибка	Дов. предел -95, %	Дов. предел +95, %
1	Сред/С в. чл.	0,063	0,007	9,08	0,00	0,049	0,078	0,063	0,007	0,049	0,078
2	(1) X_1 (L)	0,474	0,005	86,9	0,00	0,463	0,485	0,237	0,003	0,232	0,243
3	X_1 (Q)	0,002	0,009	0,18	0,85	-0,016	0,019	0,001	0,004	-0,008	0,009
4	(2) X_2 (L)	-0,691	0,005	-126,7	0,00	-0,702	-0,680	-0,345	0,003	-0,351	-0,340
5	X_2 (Q)	0,783	0,009	90,6	0,00	0,765	0,800	0,391	0,004	0,383	0,400
6	(3) X_3 (L)	-0,095	0,006	-17,1	0,00	-0,106	-0,084	-0,048	0,003	-0,053	-0,042
7	X_3 (Q)	-0,021	0,010	-2,1	0,03	-0,040	-0,002	-0,011	0,005	-0,020	-0,001
8	(4) X_4 (L)	0,757	0,005	137,9	0,00	0,746	0,768	0,379	0,003	0,373	0,384
9	X_4 (Q)	0,389	0,009	43,0	0,00	0,371	0,407	0,195	0,005	0,185	0,204
10	1L на 2L	-0,207	0,006	-33,9	0,00	-0,219	-0,195	-0,104	0,003	-0,110	-0,097
11	1L на 3L	-0,021	0,006	-3,4	0,00	-0,033	-0,009	-0,010	0,003	-0,017	-0,004
12	1L на 4L	0,113	0,006	18,5	0,00	0,101	0,125	0,057	0,003	0,050	0,063
13	2L на 3L	0,012	0,006	2,0	0,05	-0,000	0,024	0,006	0,003	-0,000	0,012
14	2L на 4L	-0,134	0,006	-21,9	0,00	-0,146	-0,121	-0,067	0,003	-0,073	-0,061
15	3L на 4L	-0,106	0,006	-17,3	0,00	-0,118	-0,094	-0,053	0,003	-0,059	-0,047

Для оценки значимости линейных (L) и квадратичных (Q) переменных уравнения регрессии, а также взаимного влияния двух факторов на поведение Y выполнена проверка гипотез $H_0: b_0=0$ и $H_0: b_1=0, b_2=0, b_3=0, b_4=0$ (H_0 – условное

обозначение гипотез) на равенство нулю коэффициентов уравнения регрессии и свободного члена. При оценке был использован расчётный уровень значимости p для свободного члена уравнения регрессии X_0 и факторов (1) X_1 , (2) X_2 , (3) X_3 (4) X_4 для параметров b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 . Следуя из данным таблицы 4.5 расчётный уровень значимости p для свободного члена уравнения не превышает заданный уровень значимости $\alpha = 0,05$ для всех факторов кроме эффекта от квадратичной переменной $X_1 (Q)$ и взаимного влияния двух факторов X_2X_3 , следовательно, полученные коэффициенты уравнения регрессии значимы, гипотеза $H_0: b_0=0$ и $H_0: b_1=0, b_2=0, b_3=0 b_4=0$ отклоняется. Установлено, что эффект квадратичной переменной $X_1 (Q)$ и парное взаимодействие двух факторов X_2X_3 не влияет на поведение отклика Y .

Таблица 4.6 – Оценки коэффициентов регрессии в натуральном масштабе

№ п/п	Фактор	Регрессионный коэффициент	Ст.ош. Чист. ош.	$t (50)$	p	Довер. предел -95, %	Довер. предел +95, %
1	Сред/Св. чл.	6,932796	0,215295	32,2014	0,000000	6,50036	7,36523
2	(1) $X_1 (L)$	0,002617	0,001517	1,7244	0,090806	-0,00043	0,00566
3	$X_1 (Q)$	0,000003	0,000015	0,1833	0,855292	-0,00003	0,00003
4	(2) $X_2 (L)$	-0,003442	0,000084	-41,1716	0,000000	-0,00361	-0,00327
5	$X_2 (Q)$	0,000004	0,000000	90,6135	0,000000	0,00000	0,00000
6	(3) $X_3 (L)$	1,006046	0,076555	13,1414	0,000000	0,85228	1,15981
7	$X_3 (Q)$	-0,085929	0,039318	-2,1855	0,033565	-0,16490	-0,00696
8	(4) $X_4 (L)$	-1,965218	0,056645	-34,6933	0,000000	-2,07899	-1,85144
9	$X_4 (Q)$	0,160773	0,003737	43,0188	0,000000	0,15327	0,16828
10	1L на 2L	-0,000019	0,000001	-33,9742	0,000000	-0,00002	-0,00002
11	1L на 3L	-0,001747	0,000512	-3,4118	0,001286	-0,00278	-0,00072
12	1L на 4L	0,003025	0,000163	18,5631	0,000000	0,00270	0,00335
13	2L на 3L	0,000055	0,000027	2,0033	0,050579	-0,00000	0,00011
14	2L на 4L	-0,000191	0,000009	-21,9407	0,000000	-0,00021	-0,00017
15	3L на 4L	-0,137608	0,007914	-17,3871	0,000000	-0,15350	-0,12171

Для уточнения полученной математической модели необходимо определить «удалённые остатки» регрессии соответствующих наблюдений, с последующим их исключением из процедуры регрессионного анализа. Для проверки исходных и стандартизованных остатков на большие выбросы (выпадающие относительно регрессии точки) были построены графики исходных остатков переменной и нормальный вероятностный график, представленные на рисунках 4.5 и 4.6 соответственно.

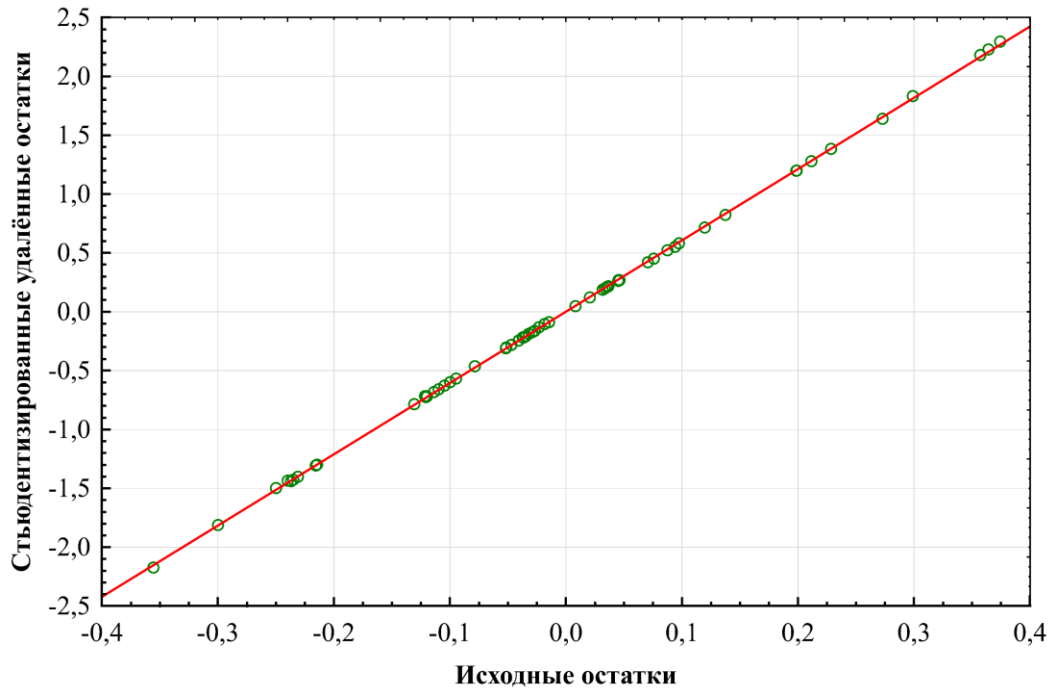


Рисунок 4.5 – График исходных и удалённых остатков переменной

Согласно графику, приведённому на рисунке 4.5, выраженных выбросов при построении поверхности регрессии на взаимосвязь между зависимой→переменной→предиктором не выявлено. Тенденции к "оттягиванию" поверхности регрессии. Удалённые остатки не значительно отличаются от стандартизованных остатков, следовательно, искажения регрессионного анализа каким-либо наблюдением не установлено.

Множественная регрессия предполагает существование линейной взаимосвязи между переменными в уравнении и нормальным распределением остатков. Если эти предположения нарушены, то вывод может оказаться неточным. Для исключения серьёзных нарушений этих предположений был построен нормальный вероятностный график остатков (рис.4.6). На полученном графике все точки лежат близко относительно кривой, следовательно, потеря согласия минимальна. Полученная регрессионная модель адекватно описывает и объясняет поведение параметра отклика Y.

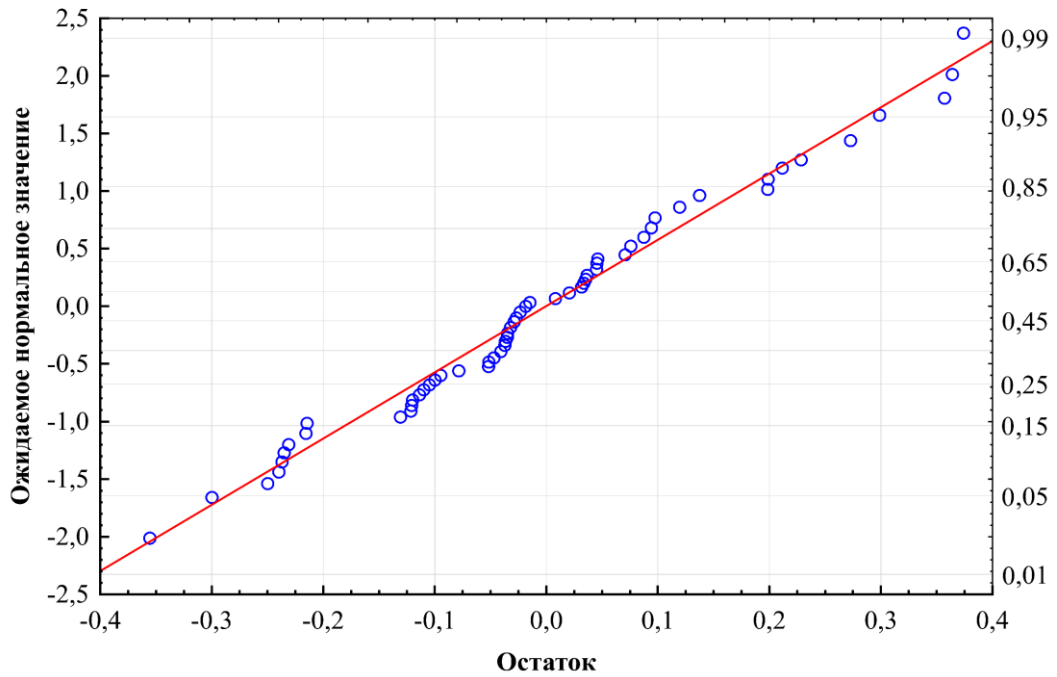
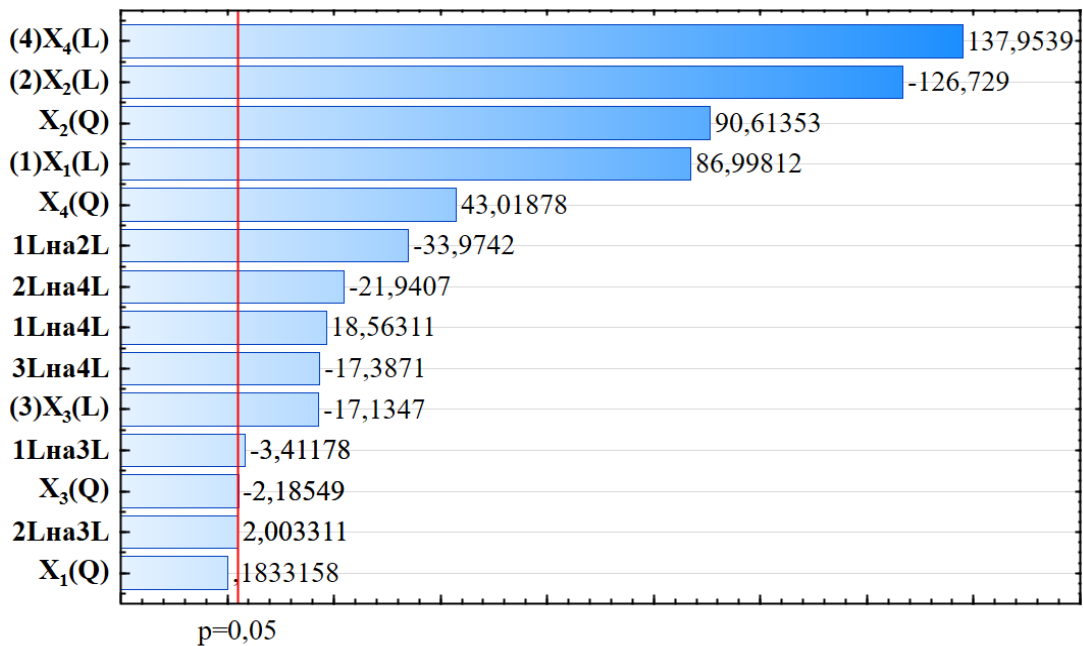


Рисунок 4.6 – Нормальный вероятностный график, исходные остатки

Для оценки статистической значимости всех меж факторных взаимодействий на параметр отклика составлена диаграмма Парето (рисунок 4.7).



$p=0,05$

Оценка эффекта (абсолютное значение)

Рисунок 4.7 – Диаграмма Парето

Согласно диаграмме Парето, из основных компонентов уравнения регрессии статистически не значимыми оказались эффекты 2L на 3L и $X_1(Q)$. Наибольший эффект на параметр отклика – величину остаточного сероводорода Y оказывает линейный эффект параметров X_4 и X_2 – pH среды и концентрация гидроксида

железа (III) соответственно.

На основании полученной регрессионной модели и оценки корреляции были получены поверхности отклика – остаточной концентрации $\sum H_2S$ для основных межфакторных взаимодействий. Полученные поверхности позволяют спрогнозировать и оптимизировать процесс железо-каталитического окисления сероводорода за счёт парных взаимодействий факторов. Для более точного прогнозирования отклика около границ математической модели все поверхности были построены через линейное уравнение. Построение поверхности отклика сплайн-интерполяцией в полученной модели не позволяет в достаточной степени спрогнозировать значения параметра отклика на интервале от границ ядра плана до звёздных точек. Полученные диаграммы поверхности парного взаимодействия факторов x_n и x_m на параметр отклика y представлены на рисунках 4.8 – 4.13.

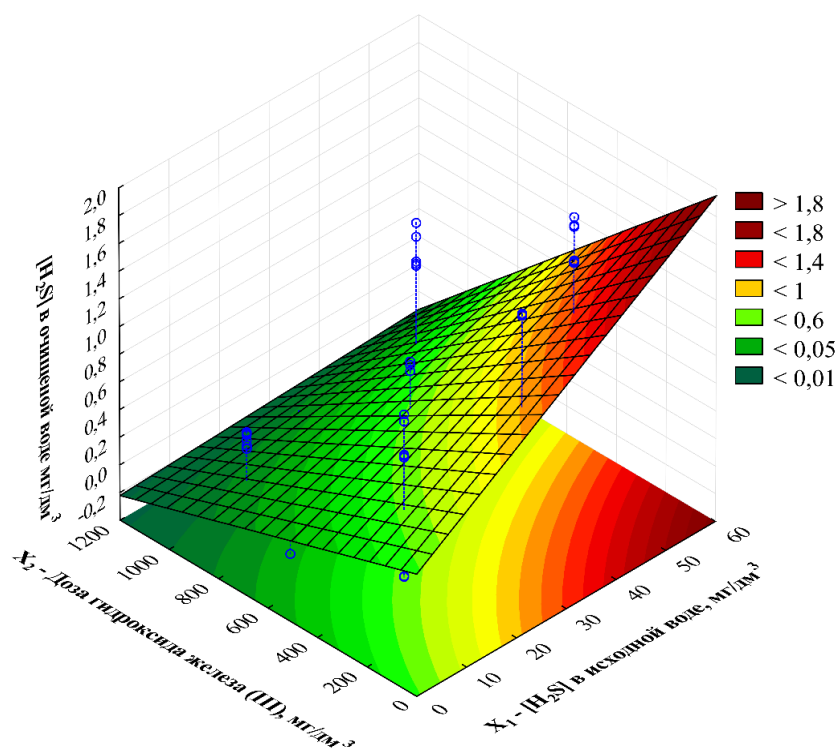


Рисунок 4.8 – Диаграмма поверхности парного взаимодействия факторов x_1 и x_2 на параметр отклика y

Уравнения зависимой переменной как функции факторов для полученных диаграмм поверхности сведены в таблицу 4.7.

Таблица 4.7 – Уравнения зависимой переменной как функции факторов для диаграмм поверхности

№ п/п	Взаимодействие факторов	Функция $C_{\Sigma H_2S}(x_n, x_m)$
1	X_1 и X_2	$C_{\Sigma H_2S} = -2,798 + 0,00276 \cdot x_1 + 0,00082 \cdot x_2 - 0,00002 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,00175 \cdot 0,55 \cdot x_1 + 0,003 \cdot 7,5 \cdot x_1 + 0,000055 \cdot 0,55 \cdot x_2 - 0,0002 \cdot 7,5 \cdot x_2 + 3,28$
2	X_1 и X_3	$C_{\Sigma H_2S} = -2,798 + 0,00276 \cdot x_1 + 0,912 \cdot x_3 - 0,00002 \cdot 550,0 \cdot x_1 - 0,00175 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,003 \cdot 7,5 \cdot x_1 + 0,000055 \cdot 550,0 \cdot x_3 - 0,138 \cdot 7,5 \cdot x_3 + 3,01$
3	X_1 и X_4	$C_{\Sigma H_2S} = -2,798 + 0,00276 \cdot x_1 + 0,446 \cdot x_4 - 0,00002 \cdot 550,0 \cdot x_1 - 0,00175 \cdot 0,55 \cdot x_1 + 0,003 \cdot x_1 \cdot x_4 - 0,0002 \cdot 550,0 \cdot x_4 - 0,138 \cdot 0,55 \cdot x_4 + 0,97$
4	X_2 и X_3	$C_{\Sigma H_2S} = -2,798 + 0,00082 \cdot x_2 + 0,912 \cdot x_3 - 0,00002 \cdot 26,0 \cdot x_2 - 0,00175 \cdot 26,0 \cdot x_3 + 0,000055 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,0002 \cdot 7,5 \cdot x_2 - 0,138 \cdot 7,5 \cdot x_3 + 4,01$
5	X_2 и X_4	$C_{\Sigma H_2S} = -2,798 + 0,912 \cdot x_3 + 0,45 \cdot x_4 - 0,00175 \cdot 26,0 \cdot x_3 + 0,003 \cdot 26,0 \cdot x_4 + 0,000055 \cdot 550,0 \cdot x_3 - 0,00019 \cdot 550,0 \cdot x_4 - 0,138 \cdot x_3 \cdot x_4 + 0,25$
6	X_3 и X_4	$C_{\Sigma H_2S} = -2,798 + 0,00082 \cdot x_2 + 0,446 \cdot x_4 - 0,0000192 \cdot 26,0 \cdot x_2 + 0,003 \cdot 26,0 \cdot x_4 + 0,000055 \cdot 0,55 \cdot x_2 - 0,0002 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0,138 \cdot 0,55 \cdot x_4 + 0,55$

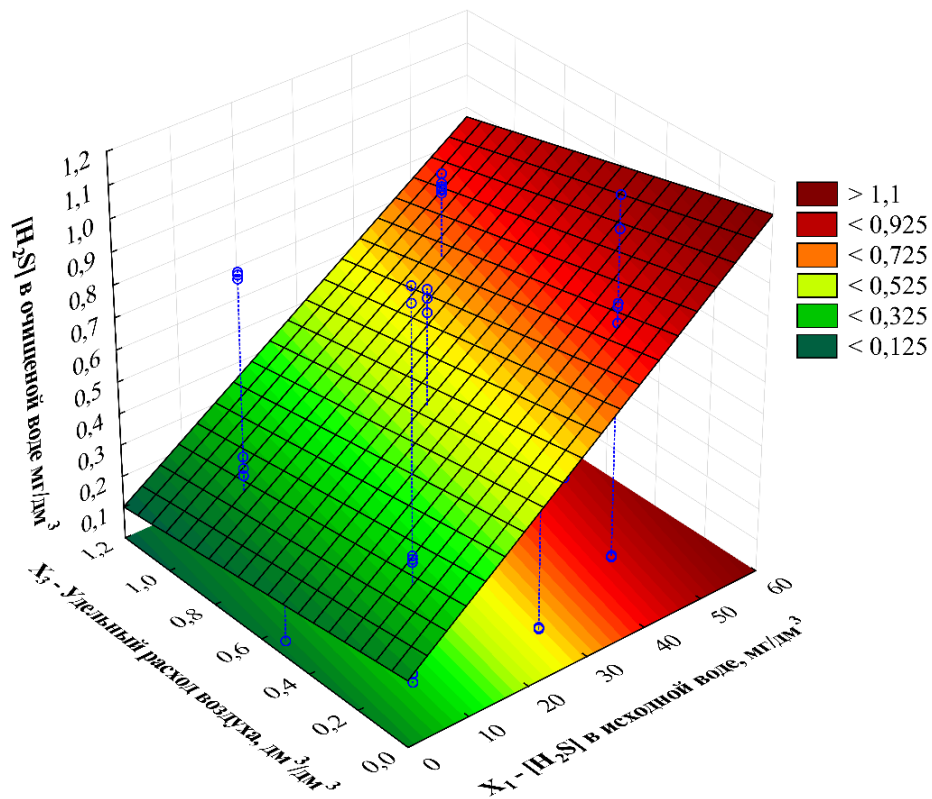


Рисунок 4.9 – Диаграмма поверхности парного взаимодействия факторов x_1 и x_3 на параметр отклика y

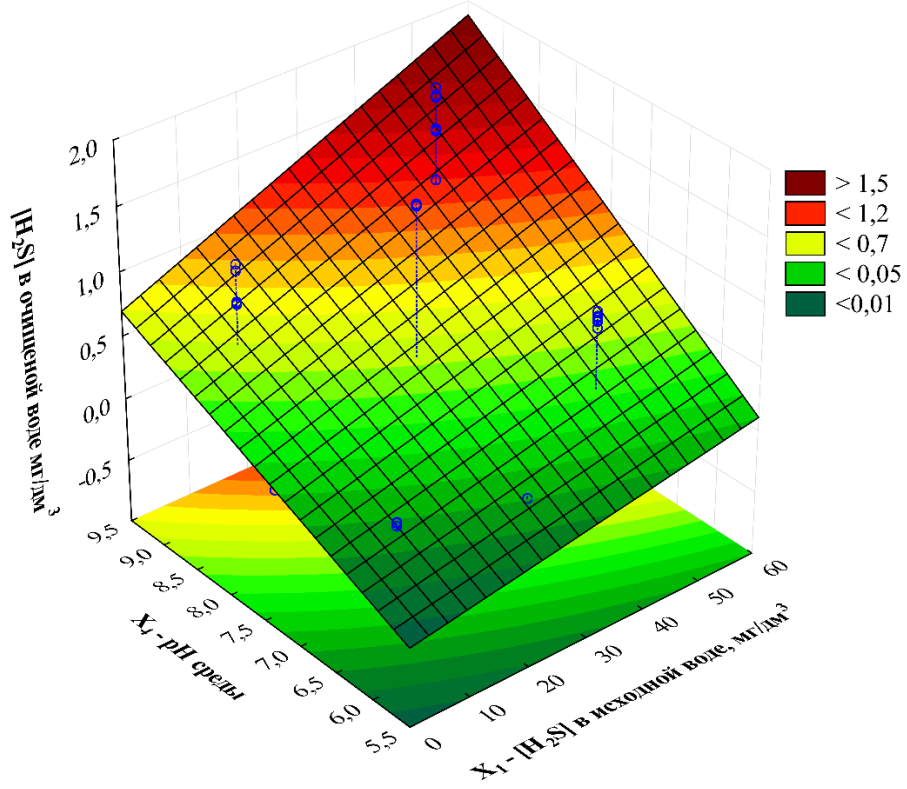


Рисунок 4.10 – Диаграмма поверхности парного взаимодействия факторов x_1 и x_4 на параметр отклика y

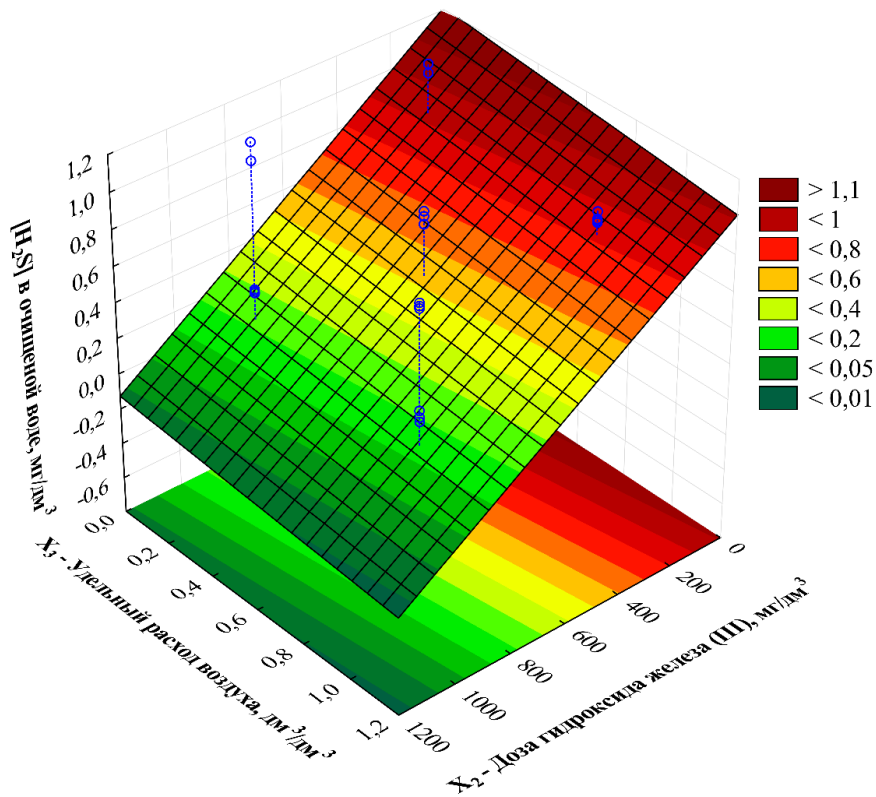


Рисунок 4.11 – Диаграмма поверхности парного взаимодействия факторов x_2 и x_3 на параметр отклика y

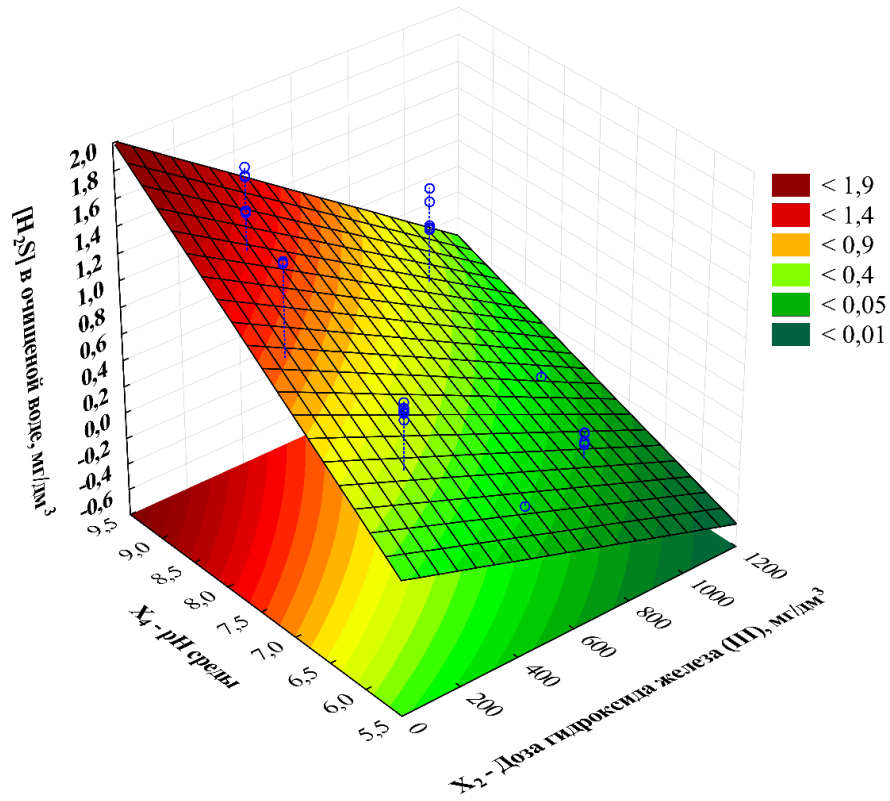


Рисунок 4.12 – Диаграмма поверхности парного взаимодействия факторов x_2 и x_4 на параметр отклика y

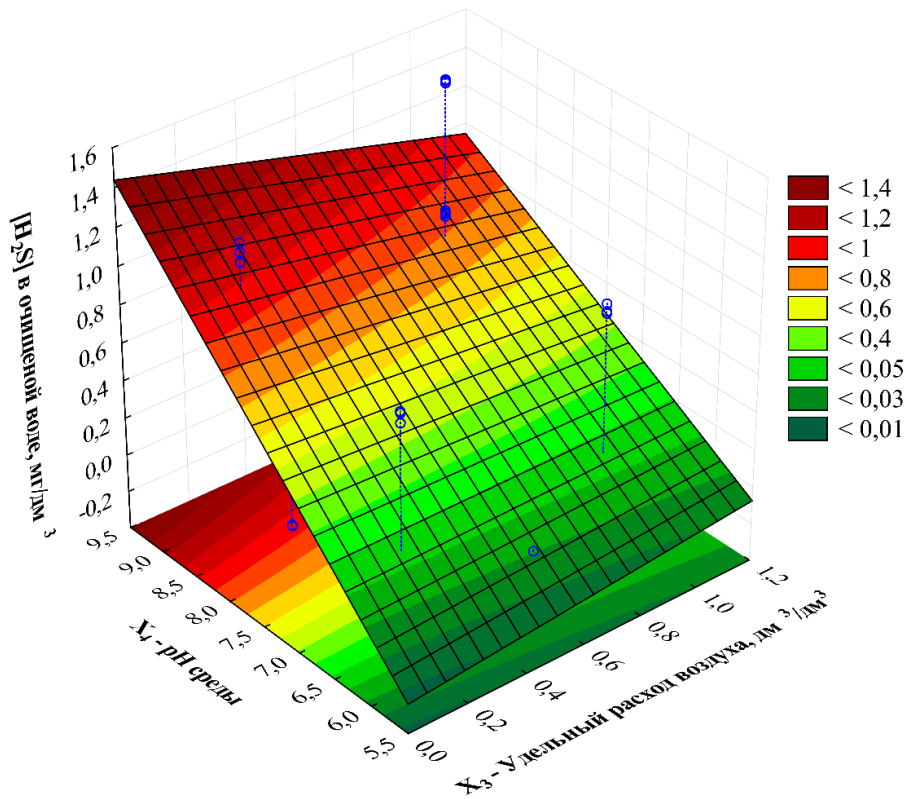


Рисунок 4.13 – Диаграмма поверхности парного взаимодействия факторов x_3 и x_4 на параметр отклика y

На основании полученных диаграмм и эффектов регрессии, ранжирование факторов по значимости влияния, оказываемого на железо-каталитическое окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков, возможно расположить следующим образом:

- 1 – pH среды;
- 2 – концентрация гидроксида железа, мг/дм³
- 3 – концентрация сероводорода в исходной воде, мг/дм³;
- 4 – удельный расход кислорода воздуха, дм³/дм³.

Таким образом, уравнение, описывающее процесс железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
 C_{\Sigma H_2S}^{ex} = & 6,933 \left(\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3} \right) + 0,00262 \cdot C_{en} - 0,00344 \cdot D_k + 1,006 \left(\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3} \right) \cdot Q_{O_2} - \\
 & 1,965 \left(\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3 \cdot \text{ед. } pH} \right) \cdot pH + 0,000003 \left(\frac{\text{дм}^3}{\text{мг}} \right) \cdot C_{en}^2 + 0,000004 \left(\frac{\text{дм}^3}{\text{мг}} \right) \cdot D_k^2 - \\
 & 0,0859 \left(\frac{\text{мг} \cdot \text{дм}^3}{\text{дм}^3 \cdot \text{дм}^3} \right) \cdot Q_{O_2}^2 + 0,161 \left(\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3 \cdot (\text{ед. } pH)^2} \right) \cdot pH^2 - 0,00002 \left(\frac{\text{дм}^3}{\text{мг}} \right) \cdot C_{en} \cdot D_k - \\
 & 0,00175 \left(\frac{\text{дм}^3}{\text{дм}^3} \right) \cdot C_{en} \cdot Q_{O_2} + 0,003 \left(\frac{1}{\text{ед. } pH} \right) \cdot C_{en} \cdot pH + 0,000055 \left(\frac{\text{дм}^3}{\text{дм}^3} \right) \cdot D_k \cdot Q_{O_2} - \\
 & 0,00019 \left(\frac{1}{\text{ед. } pH} \right) \cdot D_k \cdot pH - 0,1376 \left(\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3 \cdot \text{ед. } pH} \right) \cdot Q_{O_2} \cdot pH .
 \end{aligned}$$

где: $C_{\Sigma H_2S}^{ex}$ – концентрация сероводорода в очищенной воде, мг/дм³;
 C_{en} – концентрация сероводорода в исходной воде, мг/дм³; D_k – концентрация катализатора (гидроксида железа (III)), мг/дм³; Q_{O_2} – удельный расход кислорода воздуха, дм³/дм³; pH – водородный показатель среды в реакторе-окислителе.

Полученная математическая модель даёт возможность в условиях реального времени управлять процессом железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков, прогнозируя при этом величину остаточного ΣH_2S в пермеате для тех или иных условий проведения технологического процесса, с доведением его до желаемых результатов.

4.3 Оптимизация технологического процесса очистки природных сероводородных вод методом железо-каталитического окисления

Оптимизацию метода железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе-окислителе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков проводили на основании экспериментальных данных, полученных на лабораторной установке.

4.3.1 Однореакторная технологическая схема

На первом этапе оптимизацию технологии проводили на экспериментальной установке, представленной однореакторной схемой, работающей в режиме тупикового фильтрования (разделения). Технологическая схема однореакторного режима приведена на рисунке 2.2. В соответствии со схемой работы в экспериментальной установке совмещались три взаимно протекающих процесса – связывание сероводорода в *сульфид железа*, его регенерация в *гидроксид железа (III)* и ультрафильтрационное отделение основного потока очищаемой воды от реакционной среды.

При экспериментальном исследовании однореакторной схемы работы установки получены следующие результаты:

- полученный эффект удаления сероводорода из воды подтверждает теоретические предпосылки возможности реализации однореакторной схемы железо-каталитического окисления и целесообразность его применения в практических целях очистки природных вод;
- удаление сероводорода из воды с эффектом очистки, соответствующим остаточной концентрации $\sum H_2S$, не превышающей ПДК ($\Sigma > 99,9\%$), полностью реализовывалось в диапазоне pH от 6,0 до 9,0;
- эффект очистки прямо пропорционален времени пребывания в реакторе-окислителе и зависит от концентрации железа, pH среды и исходной концентрации $\sum H_2S$ в очищаемой воде;
- наилучший эффект очистки воды от сероводорода вне зависимости от условий проведения железо-каталитического окисления был достигнут при

времени пребывания воды в реакторе-окислителе $\geq 0,5$ ч;

- оптимальная концентрация гидроксида железа (III) в реакторе-окислителе зависит от pH среды и исходной концентрации $\sum H_2S$ и находится в диапазоне от $0,5 - 1,0$ г/дм³

- оптимальный удельный расход воздуха в однореакторной схеме, необходимый для качественного проведения регенерации сульфидов железа II и III в основном потоке очищаемой воды составил $0,5$ дм³/дм³.

Также в однореакторной схеме очистки были выявлены и следующие недостатки:

- прямо-пропорциональная зависимость эффекта удаления сероводорода от времени пребывания в реакторе-окислителе в условиях слабощелочной и щелочной среды вызывает необходимость применения сооружений большего объёма;

- при pH от $6,0$ до $6,5$ в реакторе-окислителе и интенсивной подачи удельного расхода воздуха $0,5 - 1,0$ дм³/дм³ отмечалась частичная дегазация сероводорода и его наличие в отводимом от реактора воздухе;

- основным продуктом окисления сероводорода при времени контакта от $0,25$ ч до $0,5$ ч является коллоидная сера, со временем накапливающаяся в реакторе-окислителе.

Дальнейший ход исследований метода железо-каталитического окисления сероводорода был направлен на оптимизацию технологического процесса с исключением выявленных недостатков описанной выше технологической схемы.

4.3.2 Технологическая схема с выносным реактором-окислителем

На втором этапе экспериментальных исследований реактор-окислитель был вынесен в отдельный модуль, гидравлически сообщающийся с ультрафильтрационным модулем, работающим в режиме тангенциального фильтрования. Принципиальная схема экспериментальной установки, реализующей данный технологический процесс, представлена на рисунке 4.14.

Вынос реактора-окислителя позволил решить вопросы, возникшие в

однореакторной схеме очистки, а именно:

- сокращение времени контакта очищаемой воды с реакционной средой и эффективное проведение процесса в диапазоне pH от 6,0 до 9,0 с достижением необходимого эффекта очистки. Уменьшение времени контакта до 0,25 ч позволяет применять сооружения меньшего объёма;
- возможность смены системы подачи кислорода воздуха. За счёт рециркуляции реакционной среды между ультрафильтрационным модулем и реактором-окислителем возможно осуществление эжекции кислорода в напорной линии;
- отсутствие дегазации в атмосферу газообразного сероводорода. В воздухе, отводимом от реактора-окислителя вне зависимости от интенсивности подачи кислорода воздуха и pH среды наличие сероводорода установлено не было;
- надёжность схемы к колебаниям концентрации сероводорода и pH среды в исходной воде. В отличие от однореакторной технологии предлагаемая схема обладает буферностью по отношению к колебаниям концентрации $\sum H_2S$ и pH -среды, что обусловлено гидравлическим режимом и большим временем контакта;
- более длительное время контакта очищаемой воды с реакционной средой, интенсивная аэрация и слабощелочная среда при железо-каталитическом окислении сероводорода способствуют образованию преимущественно оксидов серы и существенно снижают прирост коллоидной серы в реакторе-окислителе.

Предлагаемая технологическая схема направлена на решение вопроса очистки природных вод с высоким содержанием $\sum H_2S$. Применяемый реагент – гидроксид железа (III), образующиеся в ходе реакций нерастворимые соединения FeS и Fe_2S_3 легко отделяются ультрафильтрационной мембраной. Перевод FeS в $Fe(OH)_3$, реализуемый в реакторе-окислителе, следует проводить при pH в диапазоне от 6,0 до 10,0. Наиболее полно связывание сульфидов в реакторе-окислителе протекает в нейтральной и слабокислой средах, поскольку для обеспечения достаточного количества ионов железа (III) благоприятная величина pH находится в пределах 6,0 – 7,5, при которой реакция связывания сульфидов

завершается быстрее, чем в более щелочных средах (за счёт увеличения концентрации ионов Fe^{3+}).

Предлагаемая технологическая схема позволяет значительно сократить объёмы сооружений в сравнении с существующими методами и технологиями подготовки сероводородных природных вод и тем самым существенно уменьшить капитальные затраты на строительство. В свою очередь, многократное использование одного и того же реагента – гидроксида железа (III) и применение не дефицитного кислорода воздуха позволяет свести к минимуму и эксплуатационные расходы, необходимые для обеспечения нормальной работы станции.

Принцип работы технологии позволяет применять её как на новых сооружениях водоподготовки, так и встраивать в уже существующие. Разработанная технология удовлетворяет современным требованиям технологичности, простоте в эксплуатации и управляемости процесса водоподготовки. Разработанное технологическое оформление процесса железокаталитического окисления сероводорода в природных водах исключает возможность сопутствующего загрязнения выбросами сероводорода в атмосферу и образования побочного продукта – коллоидной серы, следовательно, удовлетворяет самым строгим требованиям экологии и природоохраны.

4.4 Результаты производственных исследований

С целью подтверждения полученных в ходе теоретических и лабораторных исследований закономерностей железокаталитического окисления сероводорода в реакторе с мембранным разделением потоков были проведены производственные испытания. Исследования проводили на реальном производственном объекте, а именно, с. Марфинка, Матвеево-Курганского района Ростовской области на производственной установке очистки подземных сероводородных вод производительностью до 2 м³/сут.

В технологическую основу производственной установки (рисунок 4.14) был положен принцип работы лабораторной установки для железокаталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе-окислителе с мембранным

разделением потоков, работающей в проточном режиме с окислением сероводорода и отделением гидроксида и сульфида железа в основном потоке очищаемой воды с тремя последовательными реакторами, и включающей следующие технические элементы: точку подключения (1) к трубопроводу исходной сероводородсодержащей воды из источника;

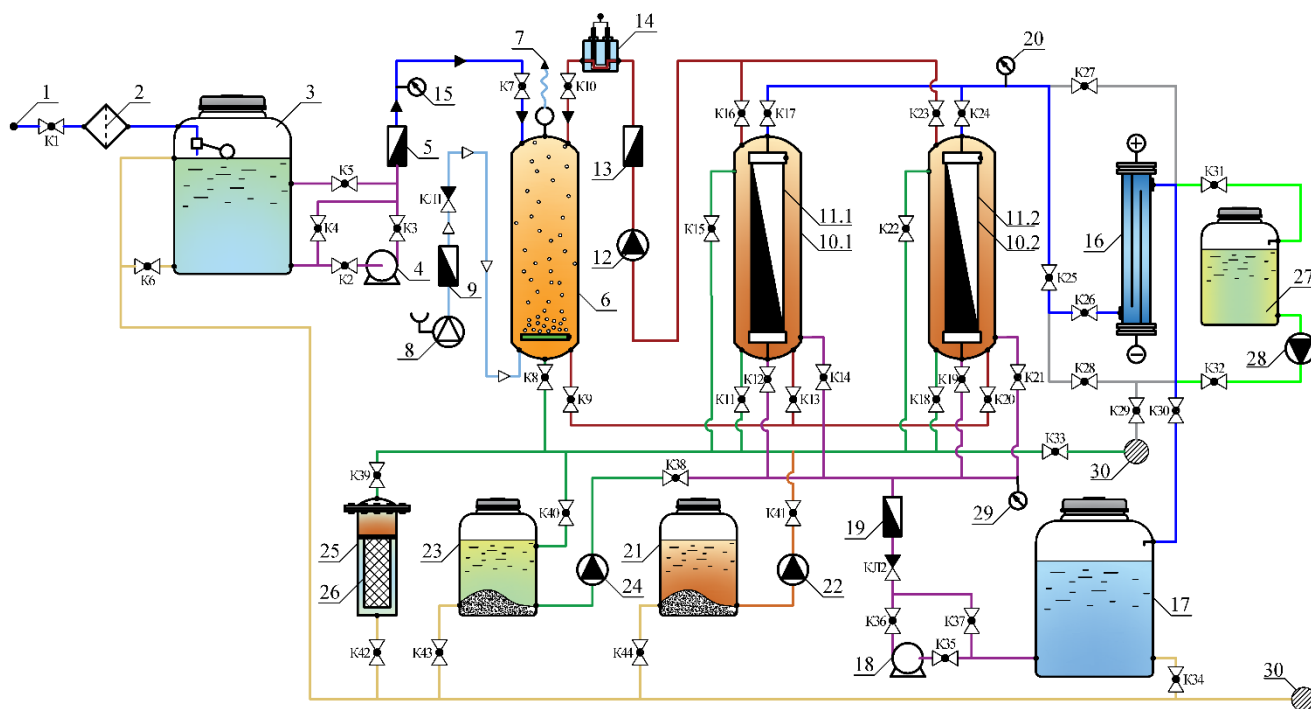


Рисунок 4.14 – Технологическая схема производственной установки:

- 1 – подключение к трубопроводу подземной воды; 2 – самопромывной сетчатый фильтр; 3 – бак исходной воды; 4 – насос подачи сероводородной воды; 5 – ротаметр; 6 – реактор-окислитель; 7 – воздухоотводчик; 8 – компрессор; 9 – ротаметр; 10.1, 10.2 – мембранный реактор-окислитель; 11.1, 11.2 – ультрафильтрационный разделитель; 12 – циркуляционный насос; 13 – ротаметр; 14 – проточная *Eh*-ячейка; 15 – манометр; 16 – проточный электролизёр; 17 – бак чистой воды; 18 – промывочной насос; 19 – ротаметр; 20 – манометр; 21 – бак с раствором катализатора; 22 – насос перекачки раствора катализатора; 23 – бак с раствором щавелевой кислоты; 24 – насос кислотной промывки мембран; 25 – мешочный фильтр; 26 – сменный мешок; 27 – бак с раствором 5% соляной кислоты; 28 – насос кислотной промывки электролизёра; 29 – манометр; 30 – сброс в канализационную сеть

самопромывной сетчатый фильтр *FIP DN25* (2) в пластиковом исполнении; бак модели «*Fortis*» фирмы *Elplast* с исходной сероводородсодержащей природной водой (3) объёмом 80 дм³ ($L \times B \times H = 385 \times 385 \times 710$ мм); вихревой насос подачи

исходной воды (4) *Grundfos PF 1-30 CVBP* производительностью до 1,0 м³/ч; ротаметр *LZS-15EF* измерения расхода исходной воды (5) с диапазоном измерения 10 – 100 дм³/ч; реактор-окислитель (6), выполненный из прозрачной трубы ПВХ диаметром 125 мм и высотой 0,9 м; воздухоотводчик *UNI-FITT* автоматический ниппель 1/2" (7); поршневой компрессор *Hailea ACO 208* для подачи кислорода воздуха а реактор-окислитель (8) производительностью до 25 дм³/мин с максимальным рабочим давлением 0,35 бар; ротаметр *LZM-6T* для измерения расхода воздуха (9) с диапазоном измерения 0,1 – 1,5 дм³/мин; мембранные реакторы-окислители (10.1 и 10.2), выполненные из прозрачной трубы ПВХ диаметром 125 мм и высотой 0,9 м, и мембран (11.1 и 11.2) из полиакрилонитрила с суммарной площадью поверхности фильтрации 4,0 м²; циркуляционный насос «*SINGFLO*» *FLO-2202* (12), производительностью до 250 дм³/мин; ротаметр *LZS-15EF* контроля расхода циркуляционного потока (13) с диапазоном измерения 25 – 250 дм³/ч; проточная *Eh*-ячейка (14) со встроенным хлорсеребряным электродом сравнения ЭСр-10101 и платиновым индикаторным электродом ЭПВ-1СР, подключёнными к стационарному иономеру АНИОН 4100; манометр контроля давления в системе (15); проточный электролизёр «ХЛОРЭФС» (16) производства ООО НПП «ЭКОФЕС» с площадью анодов 0,02 м²; бак очищенной воды (17) объёмом 30 дм³, $L \times B \times H = 280 \times 280 \times 420$ мм; бак с раствором щавелевой кислоты (15) для регенерации мембранного разделителя объёмом 30 дм³, $L \times B \times H = 280 \times 280 \times 420$ мм; насос «*SINGFLO*» *FLO-2202* для подачи регенерационного раствора кислоты и промывной воды (16) в реактор-окислитель, производительностью до 250 дм³/ч и давлением 2,4 бар; ёмкость модели «*Fortis*» фирмы *Elfplast* для приготовления рабочего раствора гидроксида железа (III) (17) объёмом 80 дм³ ($L \times B \times H = 385 \times 385 \times 710$ мм); вихревой насос *Grundfos PF 1-30 CVBP* подачи промывной воды (18) производительностью до 1,0 м³/ч; ротаметр *LZS-15EF* измерения расхода промывной воды (19) с диапазоном измерения 10 – 100 дм³/ч; манометр контроля давления (20); бак модели «*Fortis*» фирмы *Elfplast* с раствором катализатора (21) объёмом 40 дм³ ($L \times B \times H = 385 \times 385 \times 450$ мм); мембранный насос «*SINGFLO*» *FLO-2202* для перекачки рабочего раствора гидроксида

железа (III) (22), производительностью до 250 дм³/ч; бак модели «Fortis» фирмы *Elfplast* с раствором щавелевой кислоты (23) объёмом 40 дм³ ($L \times B \times H = 385 \times 385 \times 450$ мм); мембранный насос «SINGFLO» FLO-2202 для кислотной промывки мембран (24), производительностью до 250 дм³/ч; мешочный фильтр Гейзер-4Ч (25) для отделения отработанного гидроксида железа (III) из раствора и сменный мешок для фильтра (26) с прозором 10 мкм; бак с 5 % соляной кислотой (27) объёмом 3 дм³ и мембранный насос (28) «SINGFLO» FLO-2202, производительностью до 250 дм³/ч для промывки электролизёра; манометр контроля давления при промывке мембран (29); сброс в канализационную сеть (30).

Общий вид экспериментальной пилотной установки, подготовленной к проведению опытно-производственных исследований представлен в приложении В.

Производственные исследования проводили при следующих технологических параметрах:

- концентрация $\sum H_2S$, равная 8,9 – 11,1 мг/дм³ (соответствовала качеству подземной воды);
- концентрация гидроксида железа (III) в системе – 1000 мг/дм³;
- удельный съём с ультрафильтрационной мембраны – 15 л/ч·м²;
- *pH* среды 8,0 ед. (соответствовало *pH* подземной воды);
- время контакта – 0,5 ч;
- расход воздуха – 0,5 дм³ на дм³ очищаемой воды;
- температура реакционной среды – +10,5 °С (соответствовала качеству подземной воды);
- расход циркуляционного потока – 150 дм³/ч.

В ходе исследований во времени снимали показатели *pH*, *Eh* и определяли концентрации сероводорода, тиосульфатов, сульфитов и сульфатов в очищенной воде.

Исследования проводили без работы проточного электролизёра с целью исключения доокисления в очищенной воде остаточного сероводорода и других серосодержащих соединений, таких как тиосульфаты, сульфиты и полиитионаты.

Результаты производственных исследований представлены на рисунках 4.15 и 4.16. Полученные на графиках точки являются средним значением трёх параллельных экспериментов.

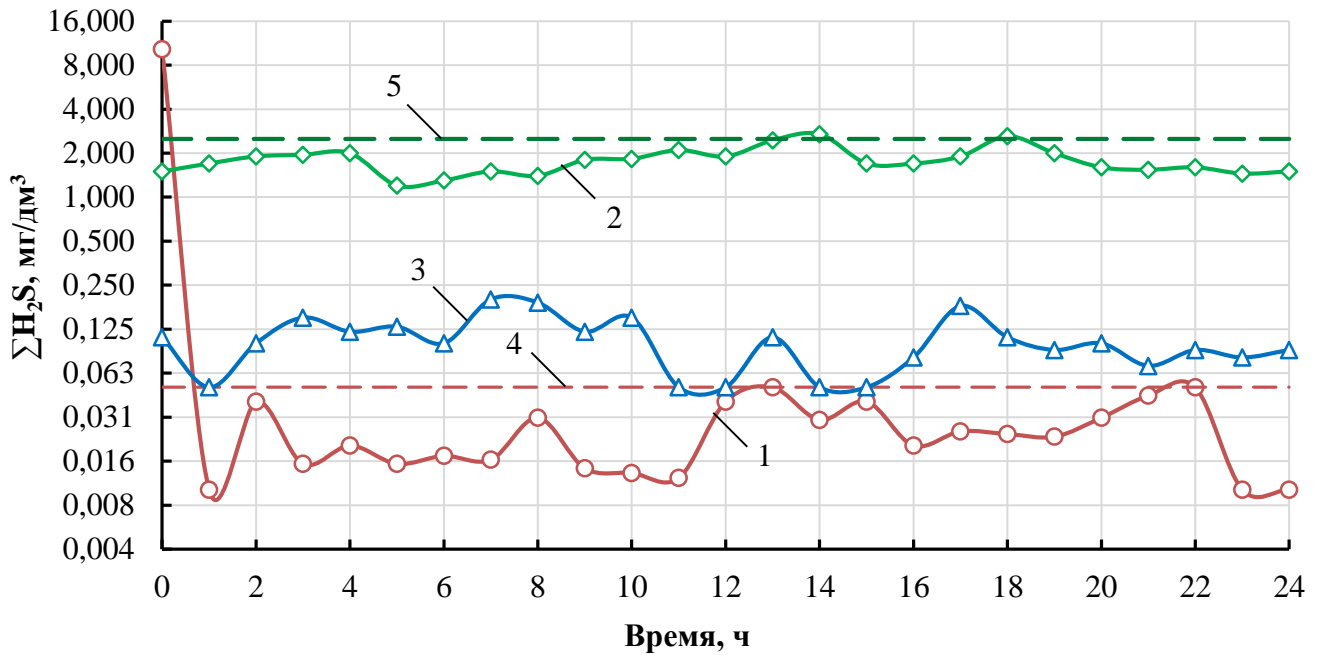


Рисунок 4.15 – Выход серосодержащих продуктов в очищенной воде, мг/дм³:
1 – ΣH_2S ; 2 – $S_2O_3^{2-}$; 3 – SO_3^{2-} ; 4 – ПДК сероводорода; 5 – ПДК тиосульфатов

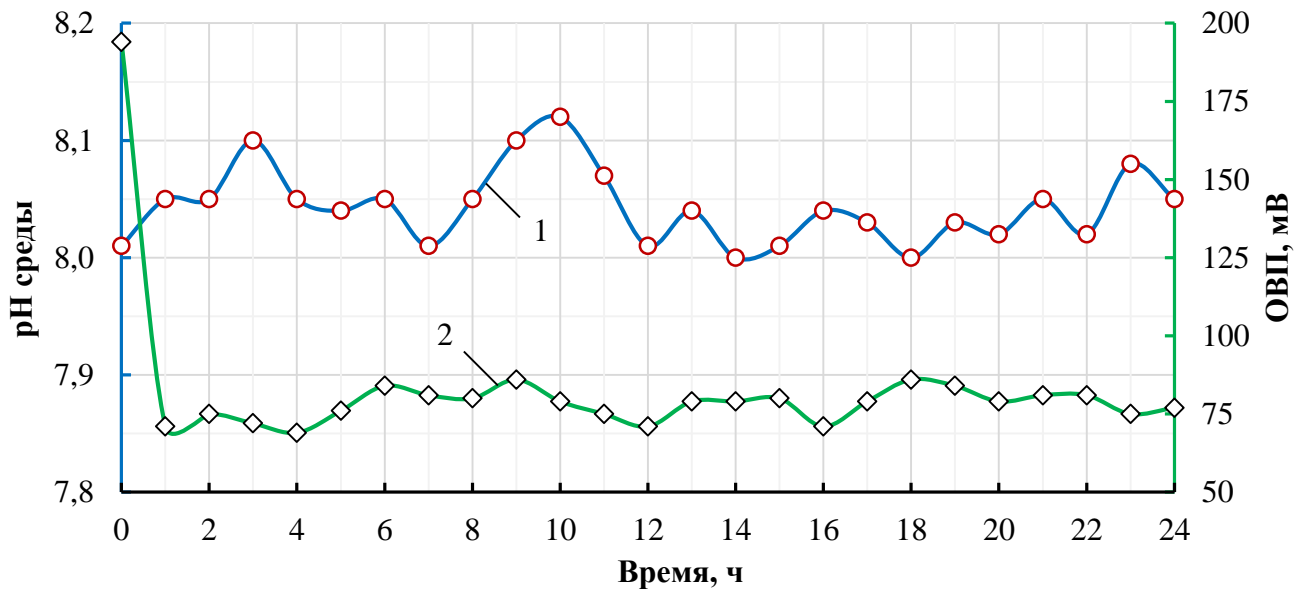


Рисунок 4.16 – Динамика изменения окислительно-восстановительного потенциала и pH среды в реакторе: 1 – pH, ед; 2 – Eh, мВ

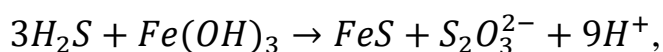
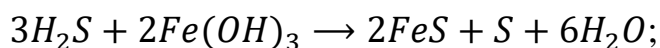
На рисунке 4.15 приведены кривые, отображающие изменение концентрации серосодержащих соединений в очищенной воде во времени эксперимента. Из рисунка 4.11 следует, что остаточная концентрация суммарного

сероводорода в очищенной воде не превышала ПДК. Что касается кислородсодержащих соединений серы, то преимущественно в очищенной воде преобладали тиосульфаты в пределах от 1,2 до 2,5 мг/дм³. Содержание сульфитов не превышало 0,2 мг/дм³.

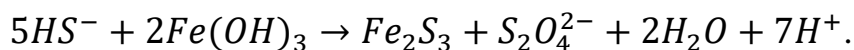
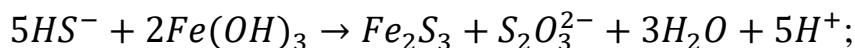
Стабильная концентрация продуктов железо-каталитического окисления сероводорода объясняется устойчивой *pH* реакционной среды. Из кривых, представленных на рисунке 4.16 следует, что водородный показатель в реакторах-окислителях находился в пределах от 8,01 до 8,12, а окислительно-восстановительный потенциал имел положительное значение в диапазоне от + 69,0 до + 86,0 мВ, что свидетельствует о полноте реакций связывания сероводорода. Полученный выход продуктов окисления сероводорода соответствуют ранее полученным в лабораторных условиях экспериментальным данным.

Результаты проведённых производственных исследований, их обработка и анализ позволяют заключить, что железо-каталитическое окисление сероводорода в ректоре с ультрафильтрационным разделением технологических потоков возможно проиллюстрировать следующими реакциями:

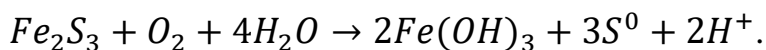
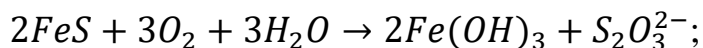
- в слабокислой и нейтральных средах:



- в слабощелочной среде:

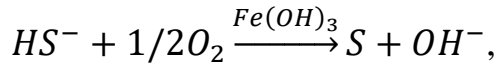
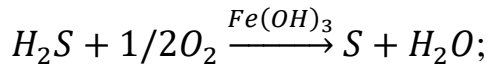


Железо, которое связывается в этих средах (сульфид- и трисульфид железа), под действием кислорода воздуха возвращается в систему повторно в виде $Fe(OH)_3$ совместно с образующимися параллельно кислородными соединениями серы и её коллоидной фракцией S^0 :



Таким образом соединения железа могут быть использованы неограниченное

количество раз по схеме: $Fe(OH)_3 \xrightarrow{H_2S} FeS (Fe_2S_3) \xrightarrow{O_2} Fe(OH)_3$. Одновременно соединения железа выступают в роли катализатора окисления сероводорода кислородом воздуха:



при этом соединения железа попеременно находятся в двух- и трёхвалентном состоянии, не покидая объём реактора.

Выводы по четвертой главе

1. Изложены и экспериментально подтверждены основные закономерности железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков.

2. Расширена область теоретических положений очистки природных сероводородных вод железо-каталитическим методом.

3. По результатам химико-термодинамического анализа протекания железо-каталитических взаимодействий установлено, что термодинамически возможны все виды реакций окисления сероводорода, приводящие к образованию в растворе как коллоидной серы, так и её оксидов. При этом по величине изобарного потенциала энергетически более выгодны преимущественно реакции с образованием коллоидной серы и тиосульфата, причём с увеличением pH среды предпочтительность синтеза тиосульфата и других оксидов серы возрастает. По степени вероятности выхода конечных продуктов железо-каталитического окисления сероводорода предпочтительно образование тиосульфата.

4. По результатам многофакторных экспериментальных исследований составлена и проанализирована математическая модель протекания железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков, описывающая совместное влияние исходной концентрации сероводорода в воде, концентрации катализатора, времени контакта, pH среды и удельного расхода воздуха на

остаточную концентрацию сероводорода в пермеате. Скорректированной коэффициент детерминации \bar{R}^2 для полученной математической модели составил 0,903, что подтверждает её высокую точность.

5. Регрессионный анализ модели подтвердил, что наиболее значимыми факторами при железо-каталитическом окислении сероводорода являются *pH* среды и концентрация катализатора – гидроксида железа (III).

6. Результаты выполненных термодинамических расчётов сопоставимы с практическими результатами лабораторных и производственных исследований очистки природных сероводородных вод железо-каталитическим методом в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков.

7. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований выполнена оптимизация метода железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе-окислителе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков.

8. Предложены варианты схем аппаратного исполнения технологии очистки природных сероводородных вод железо-каталитическим методом.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ СЕРОВОДОРОНЫХ ВОД И ОЦЕНКА ЕЁ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

5.1. Очистка подземных вод от сероводорода железом-катализатором

Полученные результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных в лабораторных и производственных условиях, их анализ и интерпретация позволяют выделить три основных подхода к техническому оформлению технологии железом-катализаторной очистки природных вод от сероводорода, конкурирующими между собой в определённых областях их рационального применения. Первый вариант – однореакторная схема с разделением очищенной воды и реакционной среды в режиме тупиковой ультрафильтрации (*dead-end*). Вторым вариантом – схема с выносным ультрафильтрационным разделением технологических потоков, работающей в режиме тангенциального фильтрования (*crossflow*). Третий вариант отличается от второго дополнительной стадией окисления избытка тиосульфатов гипохлоритом натрия до молекулярной серы и её отделением контактным фильтрованием.

Выбор того или иного варианта зависит от области применения метода и предполагает учёт показателей качества исходной воды и требуемые объёмы кондиционированной воды.

Определяющим фактором при составлении технологии железом-катализаторного окисления сероводорода является физико-химический состав подземных вод. Водородный показатель среды (*pH*) указывает на формы присутствующего сероводорода и их количественное соотношение между собой, а также предполагает характер протекания процесса связывания трёхвалентным железом, тем самым определяя направление и время необходимое для проведения процесса по одной из рекомендуемых схем.

Критерии выбора варианта технического исполнения разработанной технологии представлены в таблице 5.1.

Применение железом-катализаторной очистки воды от сероводорода

рекомендуется при его концентрации более 0,5 мг/дм³. При меньших значениях целесообразно применение существующих методов водоподготовки [27,29,33].

Таблица 5.1 – Рекомендуемые схемы очистки природных вод от сероводорода железно-каталитическим методом в зависимости от исходных показателей качества очищаемой воды

Рекомендуемая принципиальная схема	Область применения метода	$\sum H_2S_{исх}$, мг/дм ³	$Q_{вос}$, м ³ /сут
Существующие методы очистки	Хозяйственно-питьевое водоснабжение	$\leq 1,0$	≤ 2000
I - однореакторная технологическая схема с разделением очищенной воды и реакционной среды в режиме тупиковой ультрафильтрации (<i>dead-end</i>)	Водоснабжение малых предприятий и индивидуальных пользователей	$< 10,0$	≤ 2000
II – схема с выносным ультрафильтрационным разделением технологических потоков, работающем в режиме тангенциального фильтрования (<i>cross flow</i>)	Водоснабжение малых населённых пунктов и промышленных предприятий	$\leq 25,0$	≤ 5000
III – схема с выносным ультрафильтрационным разделением технологических потоков, работающем в режиме тангенциального фильтрования (<i>cross flow</i>) и окислением избытка тиосульфатов гипохлоритом натрия		$\leq 50,0$	≤ 5000

При производительности системы по воде менее 2000 м³/сут и концентрации ΣH_2S до 10,0 мг/дм³ рекомендуется применение технологической схемы со связыванием сероводорода в сульфид железа и отделением образующихся соединений FeS и Fe_2S_3 из основного потока очищаемой воды в одном технологическом аппарате (схема I). При производительности системы по воде до 5000 м³/сут и концентрации ΣH_2S до 25,0 мг/дм³ рекомендуется технологическая схема со связыванием сероводорода в сульфид железа и его регенерацией в $Fe(OH)_3$ кислородом воздуха в выносном реакторе-окислителе в основном потоке очищаемой воды (схема II). При производительности системы по воде до 5000 м³/сут и концентрации ΣH_2S до 50,0 мг/дм³ рекомендуется технологическая схема со связыванием сероводорода в сульфид железа и его регенерацией в $Fe(OH)_3$ кислородом воздуха в выносном реакторе-окислителе в основном

потоке очищаемой воды и окислением избытка тиосульфатов гипохлоритом натрия (схема III).

Объем и результаты экспериментальных исследований, представленных в главе 3 и 4 позволяют рекомендовать технологически значимые параметры проведения очистки природной воды от сероводорода железо-каталитическим методом не зависимо от варианта технического исполнения (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Рекомендуемые технологические параметры проведения очистки природных вод железо-каталитическим методом

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение
1	Концентрация сероводорода в исходной воде	мг/дм ³	до 50,0
2	Величина <i>pH</i> в исходной воды	ед. <i>pH</i>	6,0 ÷ 9,0
3	Время пребывания очищаемой воды в реакторе-окислителе	ч	0,25 – 1,0
4	Концентрация катализатора – <i>Fe(OH)₃</i> в реакторе-окислителе	г/дм ³	0,5 – 1,1
5	Удельный расход воздуха	м ³ на 1 м ³ в минуту	0,1 – 1,0
6	Величина <i>pH</i> в реакторе-окислителе	-	6,5 ÷ 8,5
7	Температура среды в реакторе-окислителе	°С	5,0 – 35,0
8	Редокс-потенциал <i>Eh</i> очищенной воды	мВ	≥ 0,0
9	Материал ультрафильтрационной мембраны	Полиэфир-полиэстерсульфон, керамика, PVDF, PVC	
10	Режим фильтрования	Тупиковый (dead-end), тангенциальный (cross flow)	
11	Удельный съём с ультрафильтрационной мембраны	л/ч·м ²	5,0 – 25,0
12	Периодичность обратной промывки мембран	раз/сут	4,0 – 12,0
13	Продолжительность обратной промывки мембран	мин	0,5 – 4,0
14	Периодичность химической регенерации мембран	раз/мес	2,0 – 5,0
15	Концентрация регенерационного раствора	%	0,1 – 3,0
16	Реагенты для химической регенерации мембран	Щавелевая, лимонная кислота	
17	Периодичность замены гидроксида железа (III)	раз/год	4,0 – 6,0

5.2. Описание технологического процесса

Очистка воды от сероводорода по разработанным схемам основана на совмещении трёх стадий железо-каталитического окисления – связывания, регенерации и разделения.

Процесс очистки воды от сероводорода рекомендуется проводить при pH среды в диапазоне от 6,0 до 9,0 и температуре обрабатываемой жидкости в пределах от 5,0 до 35,0 °С.

В качестве мембранного элемента рекомендуется использовать полуволоконные мембраны из полиэфир-полиэстерсульфона (*PES*), поливинилхлорида (*PVC*) или поливинил-денфторида (*PVDF*) со средним потоком воды через мембрану от 5,0 до 25 л/(м²·ч).

Универсальная технологическая схема очистки воды от сероводорода железо-каталитически методом (рисунок 5.3) включает следующие технологические узлы: узел ввода сырой воды, узел ультрафильтрации, узел обеззараживания, реагентное хозяйство, узел обработки отработанных рабочих растворов.

Работа технологии по представленной схеме включает в себя несколько режимов, необходимых для её полноценного, бесперебойного функционирования:

- режим фильтрования;
- режим обратной промывки мембран водой;
- режим химической регенерации мембран;
- режим замены рабочего раствора гидроксида железа (III).

Режим фильтрования является основным режимом, при котором реализуется очистка воды от сероводорода. Согласно представленной технологической схеме исходная сероводородсодержащая вода из точки подключения подаётся через напорный самопромывной сетчатый фильтр (1) в бак разрыва струи (2), необходимый для усреднения расхода и равномерной работы станции. Из бака разрыва струи (усреднителя) исходная вода насосом повышения давления (3) перекачивается в реактор-окислитель (4), заполненный 0,05 – 0,3 % раствором гидроксида железа (III). Контроль расхода подаваемой на очистку сероводородной воды осуществляется установленным на напорной линии расходомером (5). Для осуществления стадии регенерации сульфида железа с переводом его в гидроксид в реактор-окислитель через аэратор (6) подаётся воздух. Подача воздуха осуществляется и контролируется компрессором (8) и ротаметром

(9) соответственно. В схеме для бесперебойной работы технологии в режиме обратной промывки или химической регенерации мембран предусмотрены два дублирующих друг друга реактора окислителя (10.1 и 10.2) со встроенными ультрафильтрационными разделителями технологических потоков (11.1 и 11.2).

В качестве реакторов-окислителей могут применяться как стандартные корпуса для мембран из стекловолокна, например, стандарта 4021 (*FRP-4021*) или 4040 (*FPR-4040*), так и конструкции заводского исполнения из стекловолокна, *PVC* и других технически обоснованных материалов.

Для обеспечения времени контакта и лучшего перемешивания поступающей воды со средой между реакторами (4), (10.1) и (10.2) предусмотрена замкнутая рециркуляция рабочей среды, обеспечиваемая работой насоса (12). После окисления сероводорода разделение очищенной воды от рабочей среды осуществляется ультрафильтрационными мембранными модулями, работающими в зависимости от схемы в режимах фильтрования «*dead-end*» или «*crossflow*».

Полученный на выходе пермеат обеззараживается в проточном электролизёре (13) и направляется в бак очищенной воды (16), откуда насосом (17) подаётся потребителю. В принятом способе обеззараживания электролизным гипохлоритом натрия, как правило, предусматривается система регенерации анодных пластин электролизёра раствором соляной кислоты (14), необходимой для растворения образующихся на электродах карбонатных отложений. Для хранения кислоты предусмотрен бак с 5% раствором соляной кислоты. Промывка осуществляется рециркуляцией кислоты из бака через электролизёр насосом в течение 5-15 минут. После промывки остатки кислоты на рабочих поверхностях в электролизёре промываются чистой водой с последующим её сбросом в канализацию (28). Регенерацию анодных пластин рекомендуется осуществлять одновременно с заменой рабочего раствора гидроксида железа (III), или в период малого водоразбора в обход электролизёра с подачей пермеата в бак чистой воды по байпасной линии.

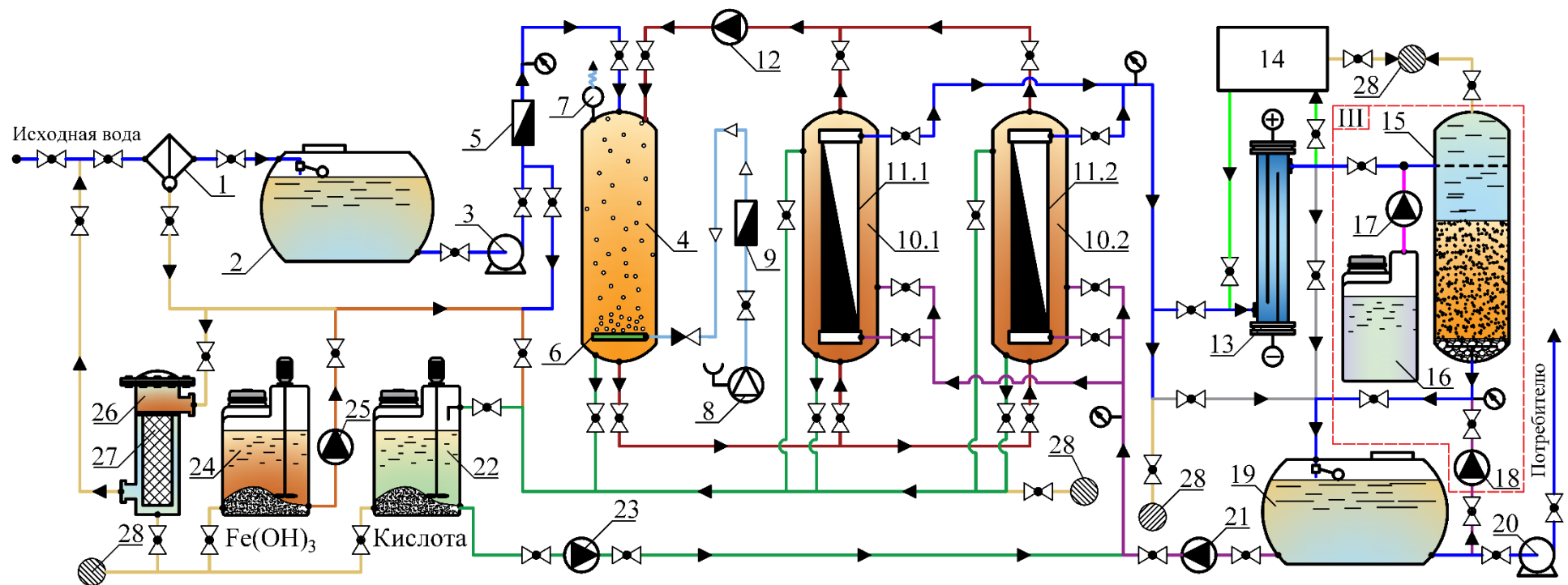


Рисунок 5.1 – Технологическая схема очистки природных сероводородных вод железно-каталитическим методом:
 1 – самопромывной сетчатый фильтр; 2 – бак разрыва струи; 3 – насос повышения давления; 4 – реактор-окислитель;
 5 – расходомер; 6 – аэратор; 7 – воздухоотводчик; 8 – воздуходувка; 9 – ротаметр; 10 – реактор-окислитель
 с ультрафильтрационным разделителем; 11 – ультрафильтрационный разделитель; 12 – циркуляционный насос;
 13 – проточная электролизная установка; 14 – узел кислотной регенерации электролизёра; 15 – скорый фильтр;
 16 – бак с раствором коагулянта; 17 – насос дозатор; 18 – промывочный насос фильтров; 19 – РЧВ; 20 – насос подачи
 чистой воды потребителю; 21 – промывочный насос мембран; 22 – бак с щавелевой кислотой; 23 – насос подачи
 регенерационного раствора; 24 – бак приготовления рабочего раствора $Fe(OH)_3$; 25 – насос перекачки рабочего раствора;
 26 – мешотчатый фильтр; 27 – картридж-мешок; 28 – сброс в канализацию [159,164]

Режим обратной промывки мембран водой: в процессе эксплуатации производительность мембранных аппаратов постепенно снижается, так как на турбулизаторной сетке, на поверхности и на стенках пор мембран сорбируются частицы гидроксида железа и коллоидной серы, увеличивающие общее гидравлическое сопротивление мембранных аппаратов.

Для очистки мембранного модуля от частиц гидроксида железа (III) и серы с поверхности ультрафильтрационных волокон предусмотрена их промывка, осуществляемая путём кратковременного пропуска фильтрата обратным током, сбивающим с поверхности мембран накопившийся слой.

Процесс обработки воды в этом случае выглядит следующим образом: исходная вода в течение 2 – 6 часов фильтруется через мембрану под давлением от 1 до 4 атм., после чего следует обратная промывка. Для этого из работы выводится один из двух реакторов-окислителей, например, (10.2), после чего часть пермеата насосом (18) под давлением подаётся в фильтратный тракт модуля (11.2) в течение 0,5 – 4,0 мин. Вода, подаваемая обратным током, отводится вместе с пермеатом из реактора-окислителя (10.1), рециркуляция между которыми в процессе обратной промывки не прекращается. После промывки выведенный из работы модуль возвращается в режим фильтрования.

Режим химической регенерации мембран: при длительной эксплуатации мембран для устранения обрастания поверхности ультрафильтрационных волокон в технологии предусмотрена химическая регенерация их поверхности 0,5 – 3,0 % раствором щавелевой кислоты. Регенерация осуществляется без полной остановки станции с выведением из работы одного из рабочих реакторов-окислителей, например, (10.2). На первом этапе регенерации рабочий раствор гидроксида железа (III) из реактора-окислителя (10.2) вытесняется фильтратом, подаваемым насосом (21) и концентрируется в реакторах (4) и (10.1), до 0,45% (при исходной концентрации 0,1%). После вытеснения рабочего раствора водой реактор – окислитель (10.2) опорожняется и включается подача рабочего раствора щавелевой кислоты. Подаваемый в выведенный из работы реактор-окислитель раствор готовится в баке (22), откуда насосом (23) его часть направляется в общий объём

реактора (10.2), а часть в фильтратный тракт модуля (11.2). Промывка выполняется в течение 1 – 10 минут с постоянной циркуляцией раствора щавелевой кислоты.

Рабочий раствор щавелевой кислоты с концентрацией 0,1 – 3,0% готовится из порошкообразной или гранулированной щавелевой кислоты (ГОСТ 22180-76) в растворо-расходном баке (22). Приготовленный раствор кислоты применяется многократно.

По окончании регенерации кислота сливается обратно в бак после чего выполняется отмывка мембран и реактора-окислителя от остатков кислоты чистой водой. Промывная вода сбрасывается в канализацию (28). После промывки мембранный реактор-окислитель вновь вводится в работу. Сконцентрированный ранее рабочий раствор кислоты разбавляется чистой водой до изначального содержания 0,1 %.

Режим замены рабочего раствора гидроксида железа (III): применяемый в технологии рабочий раствор гидроксида железа (III) может использоваться многократно, однако для лучшего протекания железо-каталитического окисления сероводорода и вывода из материального баланса элементарной серы необходима его периодическая замена. Рабочий раствор гидроксида железа (III) получают путём смешивания раствора коагулянта – хлорида железа (III) и едкого натра технического (ГОСТ Р 55064-2012) с исходной водой в ёмкости (21). Для полного и быстрого растворения необходимо тщательное перемешивание.

В качестве коагулянта могут быть использованы как сухие, например, 6-водный хлорид железа (III) (ГОСТ 4147-74), так и жидкие коагулянты, железо техническое, раствор 40% (ТУ 6-01-1-88). Так же возможно применение в качестве коагулянта гранулированного сульфата 3-х валентного железа марки *Ferix-3*. Для приготовления 1 м³ 0,1% раствора гидроксида железа в среднем необходимо 14 – 15 кг хлорида железа (III) и 10,0 – 11,0 кг едкого натра.

В ходе приготовления рабочего раствора образование гидроксида железа (III) обычно происходит в результате гидролиза после чего постепенно, в течение рабочего цикла он претерпевает процессы оляции-оксоляции, при этом из индивидуальных молекул гидроксида с одним центральным атомом получаются

многоатомные (конденсированные) оксо-гидроксосоединения (поликонденсация). Именно в связи с этим обстоятельством свежесажженные гидроксиды железа гораздо более реакционно способны, чем состарившиеся. К тому же спустя 1-3 месяца работы в замкнутом режиме в рабочем растворе может накапливаться коллоидная сера.

Замена рабочего раствора проходит следующим образом: после приготовления свежего рабочего раствора, старый вытесняется из реакторов чистой водой, подаваемой насосом (21). Вытесненный раствор направляется на мешочный фильтр (26). Образующийся фильтрат может быть возвращён в напорную линию перед баком разрыва струи или отведён в канализацию (28). Задержанное в мешке (27) с размерами пор от 1 до 20 мкм утилизируется на склад КБО. После вытеснения старого рабочего раствора свежеприготовленный раствор гидроксида железа подаётся в реакторы насосом (25). Избыточная вода из заполненных реакторов вытесняется через ультрафильтрационные разделители. После заполнения системы свежим раствором гидроксида железа (III) первый фильтрат рекомендуется сбрасывать в канализацию, после чего станция вновь может быть введена в режим фильтрования.

Для непрерывной работы станции ёмкость чистой воды (или РЧВ) рассчитывается с учётом водоразбора и продолжительности остановки станции на смену рабочего раствора в одном рабочем блоке, или на станции в целом.

При содержании $\sum H_2S$ в подземной воде более 25 мг/дм³ (схема III) на последнем этапе предусматривается окисление избытка тиосульфатов гипохлоритом натрия. Для отделения продукта окисления тиосульфатов – молекулярной серы в схеме предусмотрено устройство напорных контактных фильтров (15), растворно-расходного бака с раствором коагулянта, например, оксихлорида алюминия, и насоса дозатора (17). Для достижения наилучшего эффекта очистки ввод коагулянта осуществляется непосредственно перед верхней распределительной системой контактного фильтра

Выполнение приведённых рекомендаций, последовательностей и операций при эксплуатации технологии очистки сероводородных вод железоз-

каталитическим методом позволит получить хозяйственно-питьевую воду с концентрацией сероводорода менее ПДК (0,05 мг/дм³).

5.4. Техничко-экономическая оценка эффективности технологии

Для обоснования экономической эффективности применения технологии очистки сероводородных вод железо-каталитическим методом в схемах подготовки питьевой воды выполнено технико-экономическое сравнение двух альтернативных вариантов станций водоподготовки производительностью 2000 м³/сут.

Первый вариант – технологическая схема с применением железо-каталитического окисления (ЖКО) сероводорода (*вариант I*) (рисунок 5.1).

Второй вариант - технологическая схема с применением метода окисления сероводорода гипохлоритом натрия (ГХН) (*вариант II*) (рисунок 5.2).

В качестве расчётного был принят следующий состав исходной воды: концентрация $\sum H_2S$ – 10,0 мг/дм³; мутность – 1,5 мг/дм³; цветность – 20 град. ПКШ. Требования СанПиН 1.2.3685-21 по лимитирующим показателям: $\sum H_2S$ – 0,05 мг/дм³; мутность – 1,5 мг/дм³; цветность – 20 град. ПКШ.

В качестве критерия экономической эффективности и целесообразности внедрения разработанной технологии принята стоимость 1 м³ воды и годовой экономический эффект, отнесённый к годовому объёму производства рассчитываемый по формуле [149,150,151]:

$$\mathcal{E} = \Pi_2 - \Pi_1$$

где Π_1 , Π_2 – приведенные затраты единицы продукции по технологии ЖКО и варианту сравнения, технологии ГХН, определяемые по формуле [150]:

$$\Pi_i = C_i + E \cdot K_i$$

где C_i – эксплуатационные затраты по i -му варианту; E – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, равный 0,12; K_i – капиталовложения по i -му варианту.

Общие капитальные затраты на строительство сооружений очистки равны сметной стоимости, которая может быть определена с помощью объектно-

сметного расчёта с применением различных коэффициентов, позволяющих перейти к общим капитальным затратам. Капитальные затраты по вариантам составили:

для первого варианта (ЖКО) – 27 593,5 тыс. рублей;

для второго варианта (ГХН) – 91 368,3 тыс. рублей;

Детализировка капитальных затрат по вариантам сравнения приведена в приложении Г.

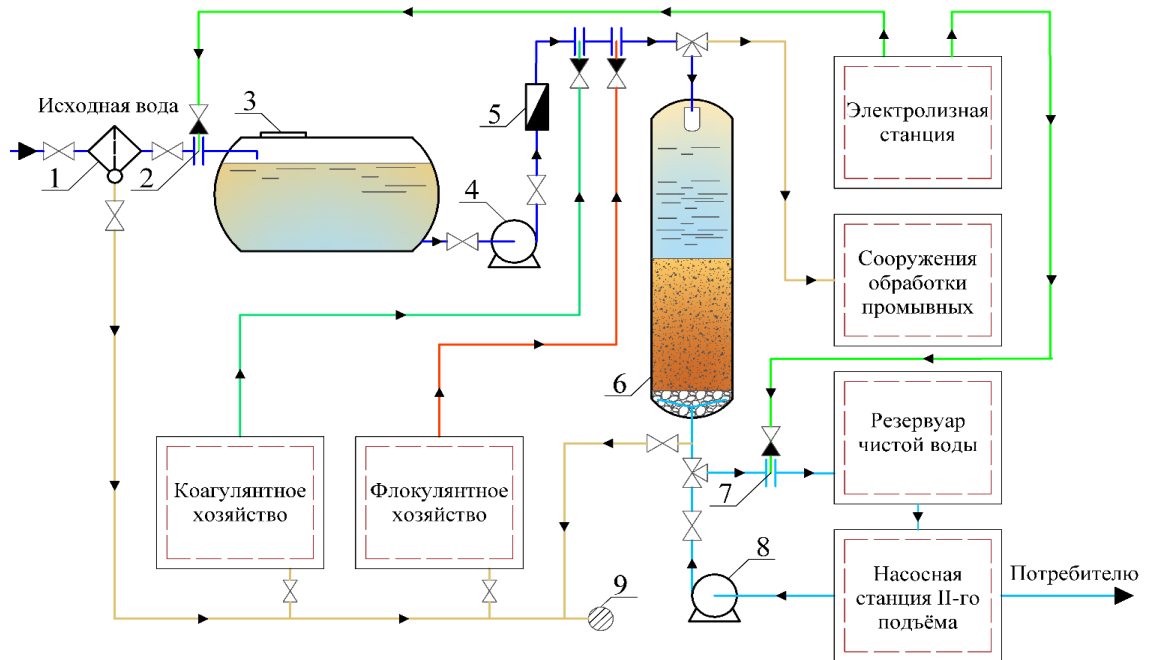


Рисунок 5.2 – Принципиальная схема очистки природных вод с применением метода окисления сероводорода гипохлоритом натрия: 1 – фильтр грубой очистки; 2 – точка ввода окислителя (ГХН); 3 – бак разрыва струи; 4 – насос повышения давления; 5 – расходомер; 6 – напорный контактный фильтр; 7 – точка ввода ГХН для вторичного обеззараживания; 8 – промывной насос; 9 – сброс в канализационную сеть [165]

Себестоимость продукции является важным показателем, позволяющим дать экономическую оценку сравниваемых вариантов. Этот параметр включает в себя затраты в денежной форме, пошедшие на производство питьевой воды, которые связаны (косвенно или прямо) с выпуском продукции. Расчёт себестоимости производится по формуле:

$$S = \frac{C}{Q_y \cdot K}$$

где Q_y – среднее количество воды в год, подаваемое потребителям, $Q_y = 730\,000 \text{ м}^3/\text{год}$; K – коэффициент изменения цен и тарифов, $K = 1$; C – суммарные годовые эксплуатационные расходы (руб./год).

Величину издержек организации на выпуск, реализацию продукции рассчитывали с помощью суммарных годовых эксплуатационных затрат по следующей формуле:

$$C = C_{\text{ам}} + C_p + C_э + C_m + C_{\text{фот}} + C_{\text{соц}} + C_n$$

Амортизационные отчисления (C_a), определяемые в % от сметной стоимости, по находятся по формуле:

$$C_{\text{ам}} = P_{\text{стр}}^{\text{ам}} \cdot K_{\text{стр}} + P_{\text{об}}^{\text{ам}} \cdot K_{\text{об}}$$

где $P_{\text{стр}}^{\text{ам}}$ и $P_{\text{об}}^{\text{ам}}$ – нормы амортизационных отчислений на строительные конструкции здания и оборудование; $K_{\text{стр}}$, $K_{\text{об}}$ – стоимость основных фондов систем водоснабжения и водоотведения на строительную часть и оборудование.

Результаты расчёта амортизационных отчислений по рассматриваемым вариантам приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Расчёт амортизационных отчислений на строительные конструкции зданий, сооружений и оборудование

Варианты сравнения	Наименование зданий и сооружений	Сметная стоимость, тыс. руб.	Норма амортизационных отчислений, %	Сумма амортизационных отчислений, тыс. руб.
Технологическая схема с применением железокаталитического окисления сероводорода (I вариант)	Блок водопроводных очистных сооружений (производительностью 2000 м ³ /сут)	13 305,6	3,6	479,0
	здания:			
	оборудование:	27 593,5	8,4	2 317,9
	Итого:			2 796,9
Технологическая схема с применением метода окисления сероводорода гипохлоритом натрия (II вариант)	Блок водопроводных очистных сооружений (производительностью 2000 м ³ /сут)	23 284,8	3,6	838,3
	здания:			
	оборудование:	91 368,3	8,4	7 674,9
	Итого:			8 513,2

Согласно полученным расчётам амортизационные отчисления составят:

$$C_{\text{ам}}^I = 2\,796,9 \text{ тыс. руб.}, C_{\text{ам}}^{II} = 8\,513,2 \text{ тыс. руб.}$$

Расчёт затрат на ремонт (все виды) C_p , выполняли по формуле:

$$C_p = K \cdot n \cdot P_{\text{тр}}$$

где K – стоимость элемента системы водоснабжения и водоотведения, тыс. руб.; n – количество элементов в системе; $P_{\text{тр}}$ – размер отчислений на текущий ремонт, в % от сметной стоимости и равный для здания и оборудования 3% и 7% соответственно. Результаты расчёта затрат на все виды ремонтов приведены в таблице 5.4.

Отчисления на все виды ремонтов равны:

$$C_{\text{тр}}^I = 2\,330,7 \text{ тыс. руб.}, C_{\text{тр}}^{II} = 7\,094,3 \text{ тыс. руб.}$$

Затраты на электроэнергию ($C_э$), необходимой для непрерывного технологического процесса, рассчитывали исходя из стоимости 1 кВт·ч отпускаемого потребителю по одноставочному тарифу при общей присоединённой мощности электродвигателей до 1000 кВА. Затраты на электроэнергию рассчитывали по формуле:

$$C_э = N_m \cdot T_{\text{ист}} \cdot Ц_э \cdot 10^{-2}$$

где N_m – суммарная удельная мощность всех электропотребителей системы очистки воды без учета резервных, кВт, $T_{\text{ист}}$ – время использования оборудования, ч/год; $Ц_э$ – тариф на электроэнергию, $Ц_э = 5,1$ руб./кВт·ч.

Результаты расчёта затрат на электроэнергию по вариантам сравнения приведён в приложении Г.

Затраты на электроэнергию для производственных нужд:

$$C_э^I = 5\,418 \text{ тыс. руб.}, C_э^{II} = 12\,550 \text{ тыс. руб.}$$

Затраты на реагенты, материалы (C_m) выполняли по формуле:

$$C_m = \sum D_{\text{год}} \cdot Ц_p$$

где $Ц_p$ – стоимость реагента, $D_{\text{год}}$ – количество реагента, используемого за год эксплуатации станции водоподготовки, т.

Таблица 5.4 – Затраты на все виды ремонтов

Варианты сравнения	Наименование зданий и сооружений	Сметная стоимость, тыс.руб	Размер отчислений на ремонт, %	Сумма амортизационных отчислений, тыс. руб
Технологическая схема с применением железокаталитического окисления сероводорода (I вариант)	Блок водопроводных очистных сооружений (производительностью 2000 м ³ /сут)			399,168
	здания:	13 305,6	3	
	оборудование:	27 593,5	7	1 931,5
	Итого:			2 330,7
Технологическая схема с применением метода окисления сероводорода гипохлоритом натрия (II вариант)	Блок водопроводных очистных сооружений (производительностью 2000 м ³ /сут)			
	здания:	23 284,8	3	698,5
	оборудование:	91 368,3	7	6 395,8
	Итого:			7 094,3

Расчёт затрат на реагенты и материалы по вариантам сравнения приведён в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Затраты на реагенты и материалы по вариантам сравнения

Показатели	Ед. измерения	Варианты сравнения	
		I вариант	II вариант
1	2	3	4
Полезная производительность водоочистной станции	м ³ /сут	2000	2000
Продолжительность фильтроцикла	сут.	90	1
Затраты на фильтрующий материал			
Годовой расход фильтрующего материала	м ³ /год	0	1,06
Стоимость фильтрующего материала	тыс. руб./м ³	65	65
Затраты на фильтрующий материал	тыс. руб./год	0	68,9
Затраты на реагенты			
Расход коагулянта (оксихлорида алюминия)	т/год	0,0	24,4
Стоимость коагулянта	тыс. руб./т	92	92
Затраты на коагулянт (оксихлорид алюминия)	тыс. руб./год	0,0	2 244,8
Расход флокулянта (<i>Praestol 650TR</i>)	т/год	0	0,3
Стоимость флокулянта	тыс. руб./т	380	380
Затраты на флокулянт	тыс. руб./год	0,0	114

1	2	3	4
Расход реагента на приготовление рабочего 3 %-го раствора хлрида железа (III)	т/год	4,8	0,0
Стоимость хлрида железа (III)	тыс. руб./т	175	175
Затраты на хлрид железа (III)	тыс. руб./год	843,6	0
Расход гидроксида натрия на приготовление рабочего 3 %-го раствора хлрида железа (III)	т/год	3,61	0,0
Стоимость гидроксида натрия	тыс. руб./т	81	81
Затраты на гидроксида натрия	тыс. руб./год	292,3	0,0
Расход щавелевой кислоты на рег. мембран	т/год	1,80	0,0
Стоимость щавелевой кислоты	тыс. руб./т	250	250
Затраты на щавелевую кислоту	тыс. руб./год	450,0	0,0
Итого:	тыс. руб./год	1 135,9	2 358,8

Таким образом, по результатам расчётов затраты на реагенты, материалы по вариантам сравнения составят: $C_M^I = 5\,418$ тыс. руб., $C_M^{II} = 12\,550$ тыс. руб.

Затраты на заработную плату ($C_{\text{фот}}$) рабочих и административно-управленческого персонала с учетом премий и дополнительной заработной платы, определяется по формуле:

$$C_{\text{фот}} = \sum TC_1 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot 12/1000$$

где TC_1 – минимальная месячная тарифная ставка рабочего, устанавливаемая отраслевым тарифным соглашением [152]; K_1 и K_2 тарифный коэффициент, учитывающий размер премиального фонда и дополнительную заработную плату соответственно, K_1 принят по [152] в зависимости от разряда рабочего или служащего, $K_2 = 1,50$.

Полученные затраты на заработную плату для вариантов сравнения представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Затраты на заработную плату рабочих по вариантам сравнения

Должность, профессия	Вариант 1		Вариант 2	
	Численность эксплуатационного состава	Зарплата за сотрудника, руб	Численность эксплуатационного состава	Зарплата за сотрудника, руб
1	2	3	4	5
Оперативное руководство эксплуатацией станции водоподготовки				
Начальник ОСВ	1	60000	1	60000
Инженер-технолог	1	52500	1	52500

1	2	3	4	5
Контроль качества воды				
Начальник лаборатории	1	54000	1	54000
Лаборант	2	75000	2	75000
Численность рабочих насосной станции				
Машинист насосных установок	0	0	2	90000
Численность рабочих станции водоподготовки				
Операторы	7	315000	7	315000
Слесарь по КИП и А	1	45000	1	45000
Электрик	1	45000	1	45000
Оператор электролизной	0	0	7	262500
Обслуживание территории и сооружений				
Уборщица	2	45000	2	45000
Охранник	3	67500	3	67500
Итого по ВОС:	19	-	28	
З/п за сотрудников, тыс. руб/мес	759,00 Р		1 111,50 Р	
ФОТ, тыс.руб/год	9 108,00 Р		13 338,00 Р	

Затраты на заработную плату рабочих и административного персонала с учётом премий и дополнительной заработной платы по сравниваемым вариантам составят: $C_{\text{фот}}^I = 9\,108,0$ тыс. руб, $C_{\text{фот}}^{II} = 13\,338,0$ тыс. руб.

Отчисления на социальные нужды ($C_{\text{соц}}$), определяются по формуле:

$$C_{\text{соц}} = C_{\text{пф}} + C_{\text{сс}} + C_{\text{мс}} + C_{\text{нсчс}}$$

где $C_{\text{пф}}$ – отчисления в пенсионный фонд, $C_{\text{сс}}$ – отчисления в фонд социального страхования, $C_{\text{мс}}$ – отчисления в фонд обязательного медицинского страхования, $C_{\text{нсчс}}$ – страхование несчастных случаев и профзаболеваний.

Отчисления производятся за счёт издержек производства и обращения, рассчитываются по формуле:

$$C = \frac{C_{\text{фот}} \cdot P}{100}$$

где, P – процент отчислений; для пенсионных отчислений 22,0%, фонда социального страхования 2,9%, обязательного медицинского страхования 5,1%, страхования несчастных случаев и профзаболеваний 0,7% .

Следовательно, социальные отчисления по сравниваемым вариантам равны:

$$C_{\text{соц}}^I = \frac{9\,108,0 \cdot 22,0}{100} + \frac{9\,108,0 \cdot 2,9}{100} + \frac{9\,108,0 \cdot 5,1}{100} + \frac{9\,108,0 \cdot 0,7}{100} = 2\,796,2 \text{ тыс. руб}$$

$$C_{\text{соц}}^{II} = \frac{13\,338 \cdot 22,0}{100} + \frac{13\,338 \cdot 2,9}{100} + \frac{13\,338 \cdot 5,1}{100} + \frac{13\,338 \cdot 0,7}{100} = 4\,094,8 \text{ тыс. руб}$$

Налог со строений ($C_{\text{н}}$), составляет 0,1% от первоначальной стоимости здания:

$$C_{\text{н}}^I = 13\,305,6 \cdot 0,1/100 = 13,31 \text{ тыс. руб}$$

$$C_{\text{н}}^{II} = 23\,284,8 \cdot 0,1/100 = 23,28 \text{ тыс. руб}$$

Результаты расчётов годовых эксплуатационных затрат сведены в таблицу 5.7, технико-экономические показатели – в таблицу 5.8.

Таблица 5.7 – Определение годовых эксплуатационных затрат

Наименование статей расходов	Годовые расходы			
	Технологическая схема с применением железо-каталитического окисления сероводорода (I вариант)		Технологическая схема с применением метода окисления сероводорода гипохлоритом натрия (II вариант)	
	тыс. руб.	% к итогу	тыс. руб.	% к итогу
Амортизационные отчисления $C_{\text{а}}$	2 796,86	11,9	8 513,19	17,7
Затраты на все виды ремонтов $C_{\text{т.р.}}$	2 330,71	9,9	7 094,32	14,8
Затраты на электроэнергию $C_{\text{э.}}$	5 418,36	23,0	12 549,63	26,2
Затраты на реагенты и материалы $C_{\text{м.}}$	1 135,91	4,8	2 358,80	4,9
Затраты на заработную плату рабочих $C_{\text{зп.}}$	9 108,00	38,6	13 338,00	27,8
Затраты на социальные отчисления $C_{\text{соц.}}$	2 796,16	11,8	4 094,77	8,5
Налог со строений $C_{\text{н.}}$	13,31	0,06	23,28	0,05
Всего годовых эксплуатационных расходов, $C_{\text{соц.}}$	23 599,31	100,00	47 971,99	100,00
Себестоимость воды, руб./м ³	32,3		65,7	

Таблица 5.8 – Техничко-экономические показатели по сравниваемым вариантам

Наименование показателя	Ед.изм.	Технологическая схема с применением железо-каталитического окисления сероводорода (I вариант)	Технологическая схема с применением метода окисления сероводорода гипохлоритом натрия (II вариант)
Производительность годовая, Q	тыс. м ³ /год	2000	2000
Сметная стоимость строительства, К	тыс. руб	27 593,53	91 368,28
Капитальные вложения (удельные) на 1 м ³ , К/Q	тыс. руб/м ³	13,80	45,68
Эксплуатационные затраты (годовые), С	тыс. руб/год	23 599,31	47 971,99
Затраты приведённые, П	тыс. руб/год	26 910,53	58 936,18
Себестоимость воды 1 м ³ , С/Q	руб/м ³	32,3	65,7

Приведённые затраты при нормативном сроке окупаемости 8,3 года ($E_n = 0,12$) составляют:

$$P_I = C_I + E \cdot K_I = 23\,599,31 + 0,12 \cdot 27\,593,53 = 26\,910,53 \text{ тыс. руб/год}$$

$$P_{II} = C_{II} + E \cdot K_{II} = 47\,971,99 + 0,12 \cdot 91\,368,28 = 58\,936,18 \text{ тыс. руб/год}$$

Годовой экономический эффект по вариантам сравнения составит:

$$\mathcal{E} = P_{II} - P_I = 58\,936,18 - 26\,910,53 = 32\,025,65 \text{ тыс. рублей}$$

Техничко-экономический анализ таблицы 5.8 и расчёты показывают, что применение технологии очистки подземной воды от сероводорода с применением метода железо-каталитического окисления даст ожидаемый годовой экономический эффект в размере 32 025,65 тыс. рублей в сравнении с классической технологией окисления сероводорода гипохлоритом натрия для станции производительностью 2000 м³/сут.

Выводы по пятой главе

1. Разработаны и предложены критерии выбора технологии очистки сероводородных вод железо-каталитическим методом в зависимости от показателей качества исходной воды и требуемых объёмов кондиционированной воды.

2. По результатам выполненных экспериментальных исследований составлены рекомендации по технологически значимым параметрам для проведения очистки природной воды от сероводорода железо-каталитическим методом, учитывающие качественный состав поступающих на очистку подземных вод.
3. На основании результатов научных исследований разработана безотходная, энергоэффективная и экологически безопасная технология очистки природных сероводородных вод железо-каталитическим методом. Внедрение разработанной технологии позволит реализовать очистку воды от сероводорода с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами с доведением качества воды по суммарному сероводороду до установленных законодательством питьевых норм.
4. Выполнены технико-экономическая оценка и сравнение технологий очистки воды от сероводорода с применением железо-каталитического метода и традиционного варианта кондиционирования воды с применением метода химического окисления сероводорода гипохлоритом натрия. Сравнение приведённых затрат при производительности станции 2000 м³/сут показало, что годовой экономический эффект от реализации разработанной технологии составит 32 025,65 тыс. рублей при себестоимости 1 м³ очищенной воды 32,3 руб.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Показано, что на значительной территории Российской Федерации распространены подземные воды, использование которых из-за присутствия сероводорода не пригодно для хозяйственно-питьевых целей.

2. Анализ существующих методов очистки сероводородных вод показал ряд их существенных недостатков: высокую себестоимость обработки воды, сложность в эксплуатации, вторичное загрязнение окружающей среды химическими реагентами, выбросами газообразного сероводорода и продуктами его окисления.

3. Экспериментально доказана возможность очистки воды от сероводорода до норм СанПиН железно-каталитическим методом с участием кислорода воздуха и применением мембранного разделения технологических потоков, продуктами окисления которых являются коллоидная сера и её различные кислородные соединения: $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

4. На основе термодинамических расчётов изменения изобарно-изотермического потенциала определены и экспериментально подтверждены вероятностные процессы образования конечных продуктов окисления сероводорода. Предложена математическая модель, описывающая влияние различных экспериментальных факторов на эффективность железно-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением технологических потоков.

5. Научно обосновано и экспериментально доказано, что на эффективность железно-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем технологических потоков влияют: концентрация суммарного сероводорода в исходной воде, доза гидроксида железа (III) в реакторе-окислителе, удельный расход кислорода воздуха в реакторе-окислителе, водородный показатель среды. Достижение остаточной концентрации $\sum H_2S$ железно-каталитическим методом, не превышающей ПДК в питьевой воде, обеспечивается при исходной концентрации $\sum H_2S$ до 50 мг/дм^3 , дозе катализатора

$Fe(OH)_3$ от 800 до 1100 мг/дм³; расходе воздуха 1,0 дм³ на 1,0 дм³ очищаемой воды; времени пребывания очищаемой воды в реакторе 0,5 часа; при *pH* среды 6,0÷7,5 ед.

6. Даны технологические параметры очистки сероводородных вод, предложены рекомендуемые принципиальные технологические схемы без применения специальных реагентов в зависимости от исходных показателей качества очищаемой воды, при реализации которых обеспечивается энергоэффективность и экологическая безопасность.

7. Оценка экономической эффективности технологии железокаталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем в сравнении с традиционным методом кондиционирования воды – химическим окислением сероводорода гипохлоритом натрия, показала, например, что для станции производительностью 2 000 м³/сут ожидаемый годовой экономический эффект от практической реализации разработанной технологии составил 32 025,65 тыс. руб. при себестоимости очистки 1 м³ воды 32,3 руб.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Предложенные технические решения необходимо рекомендовать для проектирования новых водохозяйственных комплексов и реконструкции существующих очистных сооружений при очистке воды от сероводорода малой производительности, в чём нуждаются сельские поселения, фермерские хозяйства и пр.

Дальнейшее развитие исследуемой темы возможно для использования предлагаемого метода при очистке от сероводорода промышленных сточных вод нефтегазодобывающих предприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусев А. И. Аналитическая химия серы [Текст] / А. И Бусев, Л. Н. Симонова. – Москва : Наука, 1975. – 7 с.
2. Акмаева Т.А., Кожина Л.Ф. Сера и ее соединения: Учебно - методическое пособие [электронный ресурс] – Саратов - 2016. – 60 с.
3. Анисимов Л.А. Геохимия сероводорода и формирование залежей высокосернистых газов. М., Недра, 1976. 159 с.
4. Blackburn TH, Lund BA, Krom MD. C- and N-mineralization in seawater fish pond sediments. *Mar EcolProg Ser* 1988;44(3):221–7.
5. Кузнецов С.И., Иванов М.В., Ляликова Н.Н. Введение в геологическую микробиологию. М., Изд-во АН СССР, 1962. 238 с.
6. Zobell C.E. Organic geochemistry of sulfur. – In: *Organic geochemistry*. Oxford, Pergamon Press., 1963, p. 543.
7. Розанова Е.П., Кузнецов С.И. Микрофлора нефтяных месторождений. М., Наука, 1974. 198 с.
8. Плотникова, Г. Н. Сероводородные воды СССР [Текст] / Г. Н. Плотникова. - Москва : Недра, 1976. - 132 с.
9. Иванов, В. В. Классификация подземных минеральных вод [Текст] / В. В. Иванов, Г. А. Невраев. - Москва : Недра, 1964. – 167 с.
10. Зайцев, И. К. Закономерности распространения и формирования минеральных (промышленных и лечебных) подземных вод на территории СССР [Текст] / И. К. Зайцев, Н. И. Толстихин. – Москва : Недра, 1975. – 210 с.
11. Минеральные воды СССР. Пояснительная записка к карте минеральных вод СССР масштаба 1:4 000 000 [Текст] / под ред. В. В. Иванова ; Минздрав СССР. – Москва, 1974. – 324 с.
12. Боровский Б.В., Язвин Л.С. Оценка обеспеченности населения Российской Федерации ресурсами подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения (Методические рекомендации по проведению второго этапа работ). ГИДЭК, М., 1995.

13. Классификация эксплуатационных запасов и прогнозных ресурсов подземных вод. Министерство Природных ресурсов Российской Федерации. М., 1997.
14. Михайлова, Н.Н. Сера: учеб. пособие. В 2 ч. / Н.Н. Михайлова, И.Н. Сираева; под общ. ред. проф. С.С. Злотского // Сер. Молекулы и реакции.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017.– Вып. 8.
15. Черных, Н. А. Баева, Ю.И. Краткий курс экологической химии. Учеб. – М.: Мир науки, 2020.
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
17. Заводнов С.С. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1965.- 120 с.
18. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений: [Учеб. пособие для втузов]. - 5-е изд., перераб. и доп. - Москва : Высш. школа, 1979. - 295 с.
19. Басков, Е. А. Гидротермы тихоокеанского сегмента Земли [Текст] / Е. А. Басков, С. Н. Суриков. - Москва : Недра, 1975. – 171 с.
20. Справочное руководство гидрогеолога [Текст] / под ред. В. М. Максимова. – Ленинград : Недра, 1979. – Т. 1. – С. 163.
21. Кушнир С.В. Гидрогеохимия серных месторождений Предкарпатья. - Киев: Наук. думка, 1988. – 178 с.
22. Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». /Постановление Роспотребнадзора от 28.01.2021 г. №2.
23. World Health Organization et al. Hydrogen sulfide: Human health aspects //Concise International Chemical Assessment Document. – 2003. – Т. 53. – С. 26.
24. Toxicology of hydrogen sulfide. R J Reiffenstein , W C Hulbert, S H Roth. Annu Rev Pharmacol Toxicol. 1992;32:109-34. doi: 10.1146/annurev.pa.32.040192.000545.

25. Синютина, С. Е. Современное состояние и проблемы сероводородной коррозии металлов в растворах электролитов / С. Е. Синютина, В. И. Вигдорович // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2002. – Т. 7. – № 3. – С. 319-328.
26. Линецкая, В. И. Сероводородная коррозия канализационных труб и методы ее предупреждения [Текст] / В. И. Линецкая // Защита металлических сооружений от коррозии. – 1984. - № 6, вып. 5.
27. Дуров, С. А. Очистка питьевой воды от сероводорода / С. А. Дуров. – Ростов н/Д.: Азчеркукх, 1935. – 99 с.
28. Плешаков, В. Д. Удаление сероводорода из артезианских вод. - Москва : Изд-во М-ва коммун. хозяйства РСФСР, 1956. - 39 с.
29. Клячко, В. А. Очистка от сероводорода природных и сточных вод [Текст] / В. А. Клячко, Г. Ю. Асс, О. Д. Левентон // Водоснабжение и санитарная техника. – 1973. – № 10. – С. 29-34.
30. Золотова, Е. Ф. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода [Текст] / Е. Ф. Золотова, Г. Ю. Асс. – Москва : Стройиздат, 1975. – 176 с.
31. Асс, Г. Ю. Рекомендации по проектированию станций для очистки природной воды от сероводорода [Текст] / Г. Ю. Асс. – Москва : ВНИИВОДГЕО, 1980. – 30 с.
32. Линевич, С. Н. Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод [Текст] / С. Н. Линевич. - Москва : Стройиздат, 1987. - 88 с.
33. Фесенко, Л. Н. Научное обоснование, разработка технологии очистки и дальнейшего использования вод, содержащих йод, бром, сероводород [Текст] : дис. д-ра техн. наук / Фесенко Л. Н. – Москва, 2004. – 377 с.
34. Кастальский А.А. Проектирование устройств для удаления из воды растворенных газов в процессе водоподготовки. - Москва: Госстройиздат, 1957. - 148 с.
35. Лаптев А.Г. Модели переноса и эффективность жидкостной

экстракции. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2005. – 229 с.

36. Кастальский А.А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения: Учеб. пособие для студентов инж.-строит. вузов и фак., обучающихся по специальности "Водоснабжение и канализация" / А. А. Кастальский, Д. М. Минц. - Москва: Высш. школа, 1962. - 558 с.

37. Клячко В.А. Очистка воды для промышленного водоснабжения / В. А. Клячко, А. А. Кастальский. - Москва: изд-во и тип. Стройиздата, 1950 (Владимир). – 336 с.

38. Кульский, Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. - 3-е изд., перераб. и доп. – Киев: Наук. думка, 1980. - 563 с.

39. Линевиц С.Н. Использование природных сероводородных вод в народном хозяйстве / Новочеркас. политехн. ин-т им. Серго Орджоникидзе. - Ростов н/Д : Изд-во Рост. ун-та, 1972. - 55 с.

40. Косиченко, Ю. М. Очистка подземных вод от сероводорода и других вредных соединений: учеб.-метод. пособие / Ю. М. Косиченко, Е. Г. Угроватова. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2017. – 35 с.

41. Куликов Н.И., Найманов А.Я., Омельченко Н.П., Чернышев В.Н. Теоретические основы очистки воды. Учебное пособие/Н.И.Куликов, А.Я.Найманов, Н.П.Омельченко, В.Н.Чернышев. - Донецк:изд-во "Ноулидж" (Донецкое отделение), 2009. - 298 с.

42. Колышкин, Д. А. Активные угли: Свойства и методы испытаний: Справочник / Д. А. Колышкин, К. К. Михайлова; Под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. Т. Г. Плаченова. - Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1972. - 57 с.

43. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. - 2-е изд., перераб., доп. - Москва : Химия, 1984. - 591 с.

44. Dohnalek, D. A. The chemistry of reduced sulfur species and their removal from groundwater supplies / D. A. Dohnalek, D. A. Fritzpatrick // Journal of American Water Works Association. – 1983. – Vol. 75. – P. 298–308.

45. Bak, C. Removal of sulfur compounds and siloxanes by physical and

chemical sorption / Bak C., Lim C.-J., Lee J.-G. et al. // Separation and Purification Technology. - 2019. - Vol. 209. - P. 542-549.

46. Фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода / В. Ч. Гончиков, Т. А. Губайдулина, О. В. Каминская, А. С. Апкарьян // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 37-40.

47. Линевич С. Н. Дегазация природных и сточных вод : [Учеб. пособие для вузов по специальностям "Водоснабжение и водоотведение", "Комплекс. использование и охрана природ. ресурсов", "Инженер. защита окружающей среды в обл. водообработки"] / С. Н. Линевич; Новочеркас. гос. техн. ун-т. - Новочеркасск : НГТУ, 1996. - 132 с.

48. Satoshi Asaoka, Hideo Okamura, Ryosuke Morisawa, Hiroshi Murakami, Keiichi Fukushi, Toshihiro Okajima, Misaki Katayama, Yasuhiro Inada, Chihiro Yogi, Toshiaki Ohta, Removal of hydrogen sulfide using carbonated steel slag, Chemical Engineering Journal, Volume 228, 2013, p. 843-849

49. Satoshi Asaoka, Hideo Okamura, Yusuke Akita, Katsuyoshi Nakano, Kenji Nakamoto, Kazutoshi Hino, Tadashi Saito, Shinjiro Hayakawa, Misaki Katayama, Yasuhiro Inada, Regeneration of manganese oxide as adsorption sites for hydrogen sulfide on granulated coal ash, Chemical Engineering Journal, Volume 254, 2014, p. 531-537.

50. Горленко, В.М. Экология водных микроорганизмов [Текст] / В.М. Горленко, Г.А. Дубинина, С.И. Кузнецов ; АН СССР, Ин-т микробиологии. - Москва : Наука, 1977. - 288 с.

51. Илялетдинов, А. Н. Микробиологические превращения металлов / А. Н. Илялетдинов. - Алма-Ата : Наука, 1984. - 268 с.

52. Вайнштейн М.Б., Гоготова Г.И. Влияние окислительно-восстановительного потенциала среды на интенсивность образования сероводорода сульфатредуцирующими бактериями. Микробиология. 1987. Т.56 (1). С. 31-35.

53. Виноградский, С. Н. Микробиология почвы: проблемы и методы.

Пятьдесят лет исследований / С. Н. Виноградский. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 792 с.

54. Очистка сбросных минеральных вод бальнеолечебниц от сероводорода биохимическим методом / Г.Ю. Асс, Б.Ш Шпинер, Э.З. Пек и др. // Химия и технология воды. 1983. - №Г. - Т. 5.- С. 74-78.

55. Линевич С.Н. Очистка природных и сточных сероводородных вод: Учеб. пособие. Новочеркасск: НПИ; 1979.- 51 с.

56. Асс Г.Ю. Рекомендации по проектированию станций для очистки природной воды от сероводорода. М.: ВНИИВОДГЕО, 1980.- 30 с.

57. Седлухо Ю.П., Станкевич Ю.О. Особенности биохимического удаления сероводорода из подземных вод. Материалы VI Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы градостроительства и благоустройства территорий», Технический университет Молдовы. - Кишинэу, 2012. - с. 129-139.

58. Седлухо, Ю. П. Очистка подземных вод от сероводорода: проблемы и технологические особенности / Ю. П. Седлухо, Ю. О. Станкевич // Вода Magazine. – 2016. – № 10(110). – С. 46-48.

59. Седлухо, Ю. П. Исследование процесса биохимической очистки подземных вод от сероводорода / Ю. П. Седлухо, Ю. О. Станкевич // Наука и техника. – 2015. – № 2. – С. 55-61.

60. Ткаченко, Н. И. Микробиологическая очистка сероводородных сточных вод сульфатно-целлюлозного производства [Текст] / Н. И. Ткаченко, Л. Б. Померанц // Прикладная биохимия и микробиология. – 1972. - Т. 8, вып. 5. – С. 569-573.

61. Precipitation of arsenic sulphide from acidic water in a fixed-film bioreactor [Text] / Fabienne Battaglia-Brunet [et al.] // Water research. – 2012. - № 46. – P. 3923-3933.

62. Калабина, М. М. Биологическая очистка грунтовых вод / М. М. Калабина, Н. П. Лебедева. – М.: Изд-во ВНИИ ВОДГЕО, 1960. – 56 с.

63. Николадзе, Г. И. Технология очистки природных вод : учеб. для вузов/

Г. И. Николадзе. – Москва : Высш. шк., 1987. – 479 с. : ил.

64. Фесенко Л.Н; Очистка воды от сероводорода с использованием электрохимических процессов. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ; 2001. - 150 с.

65. К вопросу об образовании и удалении дурнопахнущих веществ из вентвыбросов систем канализации / А. Д. Смирнов, Л. В. Боронина, М. А. Однолетков, А. А. Свердлик // Инженерно-строительный вестник Прикаспия. – 2019. – № 4(30). – С. 29-32.

66. Алферова Д.А., Титова Г.А. Изучение скорости и механизма реакции окисления сероводорода, гидросульфида натрия и сульфидов натрия, железа и меди в водных растворах кислородом воздуха // Журнал прикл. хим. – 1969.-№1. С. 15-18.

67. Фесенко Л.Н., Бабаев А.А. Жидкофазное окисление сероводорода кислородом на катализаторах // Изв. СО АН СССР. Сиб. хим. журн. 1991. - № 1.-С. 24 - 27.

68. Игнатенко И.И. Рациональные методы очистки сероводородных вод от молекулярной серы : автореферат дис. кандидата технических наук : 05.23.04 / Ленингр. ин-т инженеров ж.-д. транспорта им. В. Н. Образцова. - Ленинград, 1987. - 24 с.

69. Cadena F, Peters RWJ. Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulfide control. J Water Pollut Control Fed 1988;60:1259–63.

70. Wei LS, Zhang YF, Hu ZJ, Wang ZH. Kinetic modeling of hydrogen sulfide removal by ozone oxidation. 2009;28: pp. 744–746

71. Millero FJ, LeFerriere A, Fernandez M, Hubinger S, Hershey JP. Oxidation of H₂S with H₂O₂ in natural waters. Environ Sci Technol 1989;23(2):209–13.

72. Панов, В. П. Окисление сульфидов и тиосульфатов в щелочных сточных водах / В. П. Панов, О. И. Грязнова // Экология и промышленность России. - 2001. – № 5. – С. 11-13.

73. Заявка MD4288 (B1) Республика Молдова, МПК C02F1/52, C02F1/64, C02F1/72, C02F9/04, C02F9/08, C02F103/06. Способ очистки подземных вод от сульфидов, железа (II) и марганца [Текст] / Лупаску Т. [и др.] ; заявитель Ин-т

химии акад. наук Молдовы – № MD20130000017 ; заявл. 02.04.13 ; опубл. 30.06.14.

74. Заявка 2011119281 Российская Федерация, МПК C02F1/00. Способ очистки вод подземных источников от сероводорода и примесей и устройство для его реализации [Текст] / Муляк В. В. [и др.] ; заявитель ООО «ЛУКОЙЛ-Коми». – № 20111192281/05 ; заявл. 06.05.11 ; опубл. 20.11.12.

75. Pikaar, Ilje & Rozendal, René & Yuan, Zhiguo & Keller, Jürg & Rabaey, Korneel. (2011). Electrochemical sulfide removal from synthetic and real domestic wastewater at high current densities. *Water research*. 45. 2281-9. 10.1016/j.watres.2010.12.025.

76. Ilje Pikaar, René A. Rozendal, Zhiguo Yuan, Jürg Keller, Korneel Rabaey, Electrochemical sulfide oxidation from domestic wastewater using mixed metal-coated titanium electrodes, *Water Research*, Volume 45, Issue 17, 2011, p. 5381-5388

77. М. В. Богомолов, М. Г. Брюков, А. И. Васильев, Л. М. Василяк, Е. М. Касаткин, С. В. Костюченко, Н. Н. Кудрявцев, Д. А. Левченко, Д. А. Собур, С. А. Стрельцов. Фотоокисление примесей сероводорода и формальдегида во влажном воздухе ультрафиолетовым излучением. // *Успехи прикладной физики*. 2019. Т. 7. №2. С. 165-176.

78. Yizhak Tzvi, Yaron Paz, Highly efficient method for oxidation of dissolved hydrogen sulfide in water, utilizing a combination of UVC light and dissolved oxygen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 372, 2019, p. 63-70.

79. Стрелков А. К., Василяк Л. М., Смирнов А. Д. Удаление запахов на предприятиях коммунального хозяйства: опыт различных стран // *Вода Magazine*. 2020 [электронный ресурс]. Режим доступа: <https://watermagazine.ru/nauchnye-stati2/novye-stati/24162-udalenie-zapakhov-na-predpriyatiyakh-kommunal-nogo-khozyajstva-opyt-razlichnykh-stran.html> (дата обращения 21.12.2020).

80. Особенности механизма инициирования свободнорадикальных процессов под действием оксидов азота / Е. Я. Давыдов, И. С. Гапонова, Т. В. Похолок [и др.] // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2007. – Т. 9. – № 2. – С. 112-134.

81. Агаев Г. А. Окислительные процессы очистки сернистых природных

газов и углеводородных конденсатов [Текст] / Г. А. Агаев, В. И. Настека, З. Д. Сеидов. - Москва : Недра, 1996. - 301 с.

82. Пат. 23007795 Российская Федерация, МПК C02F1/04, C02F1/58, B01D3/14, C02F101/10, C02F101/14, C02F103/18. Способ очистки технологических конденсатов от сероводорода и аммиака [Текст] / Андриканис В. В. [и др.] ; патентообладатель ЗАО «Элистик инжиниринг интернейшенл. – № 2005139371/15; заявл. 16.12.05 ; опубл. 10.10.07.

83. Kotronarou A, Hoffmann MR. Catalytic autoxidation of hydrogen sulfide in wastewater. Environ Sci Technol 1991;25(6):1153–60.

84. Кацер, Р. П. Исследование сорбции гидросульфид-иона на природных сорбентах [Текст] / Р. П. Кацер, В. М. Ропот // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 3, № 3. – С. 81-82.

85. Очистка пластовых вод от сероводорода окислением кислородом воздуха в присутствии гетерогенного катализатора [Текст] / Р. П. Кочеткова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58, № 4. – С. 916-920.

86. Пат. 2081847 Российская Федерация, МПК⁶ C02F1/46. Устройство для очистки воды от сульфидов [Текст] / Ханин А. Б., Глебов Н. А., Иванов А. Д. ; заявитель и патентообладатель Науч.-исслед. ин-т кожи. – № 5064691/25 ; заявл. 10.08.92 ; опубл. 20.06.97.

87. Пат. 2099292 Российская Федерация, МПК⁶ C02F1/74. Способ очистки сточных вод от сульфидов [Текст] / Витковская Р. Ф. [и др.]; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский гос. ун-т технологии и дизайна. – № 95117347/25 ; заявл. 12.10.95 ; опубл. 20.12.97.

88. Заявка 2010135591 Российская Федерация, МПК B01D39/02, B01J20/06. Фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода и способ его получения [Текст] / Губайдулина Т. А., Каминская О. В., Апкарьян А. С. ; заявитель Учреждение РАН Ин-т физики прочности и материаловедения Сиб. от-ния ВАН (ИФПМ СО РАН). – № 2010135591/05 ; заявл. 25.08.10 ; опубл. 27.02.12.

89. Lee Y-S, Kim H-T, Yoo K-O. Effect of ferric oxide on the high-temperature

removal of hydrogen sulfide over ZnOFe₂O₃ mixed metaloxide sorbent. Ind Eng Chem Res 1995;34:1181–8.

90. Шкляр, Р. А. Поглощение сероводорода из буровых растворов [Текст] / Р. А. Шкляр // Газовая промышленность. – 1981. – № 10. – С. 47-49.

91. Каталитическая очистка сточных вод от сероводорода и меркаптанов [Текст] / А. Ю. Кочетков // Водоснабжение и санитарная техника. – 2002. – № 3. – С. 25-28.

92. Панов, В. П. Фотокаталитическое окисление сульфид-тиосульфатных примесей сточных вод в щелочных средах [Текст] / В. П. Панов О. И. Грязнова // Экология и промышленность России. - 2001. – № 1. – С. 10-12.

93. Гавриков, М. А. Очистка сточных вод от изопропанола и сульфидов [Текст] / М. А. Гавриков // Химическая промышленность. – 1976. - № 2. – С. 29-30.

94. Кочетков, А. Ю. Катализаторы жидкофазного окисления сернистых соединений в сточных водах [Текст] / А. Ю. Кочетков, Р. П. Кочеткова, С. А. Резников. – Водоочистка. - 2007. - № 7. - С. 13-20.

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

96. Пат. 55-33955 Япония С 02 F 1/74, С 01 В17/06, 17/62. Способ очистки сточных вод от сероводорода [Текст]. - 03.09.1980 // Изобретения стран мира. – 1981. - № 6.

97. Chen YQ. Technical and Kinetic Study on Hydrogen Sulfide Removal by Chelated Iron in Oxidation Process. Hangzhou: Zhejiang University of Technology; 2017. p. 2–28.

98. Пат. 2202840 Великобритания С 02 F 1/74. Удаление сероводорода из воды [Текст]. - 05. 10. 1988 // Изобретения стран мира. – 1980. - № 10.

99. Менковский, М. Н. Технология серы [Текст] / М. Н. Менковский, В. Т. Яворский. – Москва : Химия, 1985. - 328 с.

100. Фесенко, Л. Н. Очистка воды от сероводорода на антрацитовой загрузке / Л. Н. Фесенко // Водоснабжение и санитарная техника. – 2004. – № 4-1. – С. 20-24.

101. Каталитическая очистка воды от сероводорода кислородом методом сухой фильтрации на антрацитовой загрузке [Текст] / Л. Н. Фесенко [и др.] // Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность : тр. XI Междунар. науч.-практ. конф. - Кемерово : Кемеров. ин-т пищев. пром-сти, 2008. - С. 55-60.

102. Патент № 2042644 С1 Российская Федерация, МПК С02F 1/58, С02F 101/10, С02F 103/02. Способ очистки воды от сероводорода : № 94000406/26 : заявл. 05.01.1994 : опубл. 27.08.1995 / Л. Н. Фесенко, Ю. И. Федькушов, А. А. Бабаев.

103. Очистка гальваностокков сульфидсодержащими сточными водами нефтехимических производств [Текст] / И. Г. Шайхиев [и др.] // ЭКИП. - 2008. – № 6. – С. 14-16.

104. Пат. 2078053 Российская Федерация, МПК⁶ С02F1/58. Способ очистки сернисто-щелочных сточных вод от сульфидов [Текст] / Кочинашвили М. В. [и др.] ; заявитель и патентообладатель АО «Уфаоргсинтез». – № 94000994/25 ; заявл. 12.01.94 ; опубл. 27.04.97.

105. Пат. 2165892 Российская Федерация, МПК⁶ С02F1/46. Способ очистки сточных вод от сульфидов [Текст] / Быковский Н. А. ; заявитель и патентообладатель Уфимский гос. нефт. техн. ун-т. – № 99122118/12 ; заявл. 20.10.99 ; опубл. 27.04.01

106. Пат. 2478577 Российская Федерация, МПК С02F1/24, С02F1/54, С02F9/02, С02F9/04, В01D21/02, В03D3/02, С02F103/06. Способ очистки вод подземных источников от сероводорода и примесей и устройство для его реализации [Текст] / Муляк В. В. [и др.] ; патентообладатель ООО «ЛУКОЙЛ-Коми». – № 2011119281/05 ; заявл. 06.05.11 ; опубл. 10.04.13.

107. Пат. 2482066 Российская Федерация, МПК С02F1/00. Способ очистки природных и сточных вод от сероводорода, ионов сульфида и гидросульфида [Текст] / Мазитов Л. А. [и др.] ; патентообладатель Мазитов Л. А., Финатов А. Н., Финатов И. Л. – № 2012106920/05 ; заявл. 28.02.12 ; опубл. 20.05.13.

108. Заявка UA42077 (U) Украина, МПК С02F1/74. Способ очистки вод от сероводорода [Текст] / Яворский В. Т. [и др.]. - № UA20080015145U ; заявл.

29.12.08 ; опубл. 25.06.09.

109. Joel Minier-Matar, Arnold Janson, Altaf Hussain, Samer Adham, Application of membrane contactors to remove hydrogen sulfide from sour water, *Journal of Membrane Science*, Volume 541, 2017, p. 378-385.

110. Николадзе Г.И. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения : [Учеб. пособие для вузов по спец. "Водоснабжение и канализация"] / [Г. И. Николадзе, Д. М. Минц, А. А. Кастальский]. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : Высшая школа, 1984. - 368 с.

111. Пат. 2361822 Российская Федерация, МПК C02F1/74, B01D37/02, C02F103/02. Способ очистки воды от сероводорода и сульфидов [Текст] / Гириков О.Г.; патентообладатель ГОУ ВПО Новосибирский гос. архит.-строит. ун-т (Сибстрин). – № 2007129872/15 ; заявл. 03.08.07 ; опубл. 20.07.09.

112. Клячко В.А. Очистка природных вод / В. А. Клячко, И. Э. Апельцин. - Москва : Стройиздат, 1971. - 579 с.

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

114. Jianliang Sun, Junmei Zhou, Chii Shang, Gustaaf A. Kikkert, Removal of aqueous hydrogen sulfide by granular ferric hydroxide—Kinetics, capacity and reuse, *Chemosphere*, Volume 117, 2014, p. 324-329,

115. Poulton, Simon & Krom, Michael & Rijn, Jaap & Raiswell, Robert. (2002). The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulfide in aqueous systems. *Water research*. 36. p. 825-34. 10.1016/S0043-1354(01)00314-1.

116. Simon W Poulton, Sulfide oxidation and iron dissolution kinetics during the reaction of dissolved sulfide with ferrihydrite, *Chemical Geology*, Volume 202, Issues 1–2, 2003, p. 79-94.

117. Dos Santos Afonso M, Stumm W. Reductive dissolution of iron(III) (hydr)oxides by hydrogen sulfide. *Langmuir* 1992;8:1671–5.

118. Черкесов, А. Ю. Очистка сернисто-щелочных сточных вод нефтеоргсинтеза от сероводорода: специальность 05.23.04 "Водоснабжение,

канализация, строительные системы охраны водных ресурсов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Черкесов Аркадий Юльевич. – Волгоград, 2015. – 22 с.

119. Фесенко, Л. Н. Удаление сероводорода из сернисто-щелочных стоков нефтехимических производств / Л. Н. Фесенко, А. Ю. Черкесов, С. И. Игнатенко // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2007. – № 4. – С. 39-43.

120. Черкесов, А. Ю. Железо-каталитическая технология очистки высококонцентрированных сероводородсодержащих сточных вод предприятий нефтеоргсинтеза / А. Ю. Черкесов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2020. – № 11. – С. 16-26.

121. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия (с Изменениями № 1, 2), Сб. ГОСТов. - М.: ФГУП "СТАНДАРТИНФОРМ", 2019 год.

122. ГОСТ 2053-77 Реактивы. Натрий сернистый 9-водный. Технические условия (с Изменениями № 1, 2): Официальное издание. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001 год.

123. ГОСТ 3118-77 (СТ СЭВ 4276-83) Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (с Изменением N 1): официальное издание М.: ИПК Издательство стандартов, 1997 год.

124. ГОСТ Р 55064-2012 Натр едкий технический. Технические условия (Переиздание): Официальное издание. М.: Стандартиформ, 2019 год.

125. ГОСТ 4147-74 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия (с Изменениями № 1, 2): официальное издание М.: ИПК Издательство стандартов, 2004 год.

126. ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания (с Изменением № 1).

127. Справочник по аналитической химии / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 453 с.

128. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. - М.: Химия, 1973.- 376 с.

129. РД 52.24.450-2010 Массовая концентрация сероводорода и сульфидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином / Росгидромет. - Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2010 год

130. ПНД Ф 14.1:2.109-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций сероводорода и сульфидов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином / Государственный комитет РФ по охране окружающей среды. - М., 1997 год (издание 2004 г.).

131. ГОСТ 31940-2012 Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов (с Поправкой от 23 августа 2021) / Официальное издание. М.: Стандартиформ, 2019 г.

132. Р 50.2.090-2013 ГСИ. Методики количественного химического анализа. Общие требования к разработке, аттестации и применению: М.: Стандартиформ, 2014 год.

133. Ефимова А.И., Зотеев А.В., Склянкин А.А. Общий физический практикум физического факультета МГУ. Погрешности эксперимента: Учебно-методическое пособие. – М.: МГУ, Физический факультет, 2012. – 39 с., илл.

134. Ахназарова, С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии [Текст] : учеб. пособие для хим.-технол. вузов / С. Л. Ахназарова, В. В. Сафаров. – Москва : Высш. шк., 1978. – 319 с.: ил.

135. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий [Текст] / Ю. П. Адлер, Е. В. Марков, Ю. В. Грановский. – Москва : Наука, 1976. – 156 с.

136. Джонсон, Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке : методы обработки данных [Текст] : пер. с англ. / Н. Джонсон, Ф. Лион. – Москва : Мир, 1980. – 610 с.

137. Львовский, Е. И. Статистические методы построения эмпирических формул [Текст] : учеб. пособие / Е. И. Львовский. – Москва : Высш. шк., 1982. – 224 с.

138. Юдин, Ю. В. Организация и математическое планирование

эксперимента : учебное пособие / Ю. В. Юдин, М. В. Майсурадзе, Ф. В. Водолазский. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 124 с.

139. Вучков И. Прикладной регрессионный анализ [Текст] / И. Вучков, Л. Бояджиева, Е. Солаков. – М.: Финансы и статистика, 1987. - 239 с

140. Горбатенко Н.И., Ланкин М.В., Шайхутдинов Д.В. Планирование эксперимента: учеб. пособие / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). – Новочеркасск: Оникс+, 2007. – 120 с.

141. Кононюк А.Е. Основы научных исследований (общая теория эксперимента) - В 4-х кн.-К.2. -К.: 2011.- 452 с.

142. Кубланов М.С. Математическое моделирование. Методология и методы разработки математических моделей механических систем и процессов: Учебное пособие. Часть I. Третье издание. – М.: МГТУ ГА, 2004. – 108 с.

143. Слободов А.А., Липин В.А., Липин А.Б. Основы химической термодинамики. Учебное пособие – СПб: Университет ИТМО, 2014. – 64 с.

144. Базаров И. П. Термодинамика: Учебник. 5-е изд., стер. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. – 384 с.

145. Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007, 272 с.

146. Боровиков, В. П. Популярное введение в программу STATISTIKA / В. П. Боровиков. - Москва : Компьютер Пресс, 1998. - 265 с

147. Стукач О.В. Программный комплекс Statistica в решении задач управления качеством: учебное пособие / О.В. Стукач; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 163 с.

148. М.В. Ланкин, А.Н. Бакланов, К.В. Клевец. Планирование эксперимента в научных исследованиях: Методические указания к практическим занятиям/ Юж.-Рос. гос. политехн.ун-т. Новочеркасск: ЮРГПУ им. М.И.Платова, 2016. – 36с.

149. Москаленко А. П. Экономика природопользования и ресурсосбережения / А. П. Москаленко, В. В. Гутенев, С. А. Москаленко // Ростов-на-Дону: Феникс, 2014. – 478с.

150. Москаленко А. П. Инвестиционное проектирование: основы теории и практики / А. П. Москаленко, С. А. Москаленко, Р. В. Ревунев, Н. И. Вильдяева // Санкт-Петербург: Издательство «Лань», 2018. – 376с.

151. Шифрин С.М., Панибратов Ю.П., Экономика водопроводноканализационного хозяйства: учебник для вузов . 2-е изд., доп., и перераб.– Л.: Стройиздат. Ленингр. отделение, 1982. – 319с.: ил.

152. Акт министерств и ведомств «Отраслевое тарифное соглашение по жилищно-коммунальному хозяйству Ростовской области на 2017-2019 гг» от 07.12.2016 № 84/16-14 // Сайт Министерства ЖКХ Ростовской области. 2016 г.

153. Очистка сероводородсодержащих природных вод железокаталитическим окислением в реакторе с ультрафильтрационным разделением / Л. Н. Фесенко, А. Ю. Черкесов, С. И. Игнатенко, С. А. Щукин // Водоснабжение и санитарная техника. – 2018. – № 7. – С. 19-22.

154. Черкесов, А. Ю. Исследование железокаталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем / А. Ю. Черкесов, С. А. Щукин, И. А. Денисова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2021. – № 1. – С. 6-11. – DOI 10.35776/VST.2021.01.01.

155. Влияние водородного показателя среды на железо-каталитическое окисление сероводорода природных вод / А. Ю. Черкесов, С. А. Щукин, Ю. С. Щукина, Ю. В. Черкесова // Инженерный вестник Дона. – 2023. – № 8. /ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2023/8629.

156. Патент № 2751667 С1 Российская Федерация, МПК С02F 9/04, С02F 1/74. способ очистки воды от сероводорода : № 2020127777 : заявл. 18.08.2020 : опубл. 15.07.2021 / Л. Н. Фесенко, А. Ю. Черкесов, С. А. Щукин ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью научно-производственное предприятие "ЭКОФЕС".

157. Фесенко, Л. Н. Исследование гомогенного каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем / Л. Н. Фесенко, С. А. Щукин, А. Ю. Черкесов // Инженерный вестник Дона. – 2021. – № 8(80). – С. 69-86.

158. Технология железо-каталитической очистки природных сероводородсодержащих вод в реакторе с ультрафильтрационным разделителем / А. Ю. Черкесов, С. А. Щукин, И. С. Рыков, Д. А. Заичко // Инженерный вестник Дона. – 2022. – № 7(91). – С. 506-516.

159. Технология очистки природных сероводородных вод / А. Ю. Черкесов, С. И. Игнатенко, С. А. Щукин, Д. А. Заичко // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительство и строительные технологии : Сборник статей 80-ой Юбилейной всероссийской научно-технической конференции, Самара, 17–22 апреля 2023 года / Под редакцией М.В. Шувалова, А.А. Пищулева, А.К. Стрелкова. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2023. – С. 422-432.

160. Определение граничных условий железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем при очистке природных вод / Л. Н. Фесенко, С. А. Щукин, А. Ю. Черкесов [и др.] // Яковлевские чтения : Сборник докладов XIV Международной научно-технической конференции, посвященной памяти академика РАН С.В. Яковлева и 90-летию со дня создания факультета "ВиВ", Москва, 14–15 марта 2019 года. – Москва: Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, 2019. – С. 190-194.

161. Математическое моделирование процесса железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем с целью оптимизации технологических параметров / Л. Н. Фесенко, С. А. Щукин, А. Ю. Черкесов, С. И. Игнатенко // Технологии очистки воды "ТЕХНОВОД-2019" : Материалы XII Международной научно-практической конференции, Москва, 22–23 октября 2019 года. – Москва: ООО "Лик", 2019. – С. 177-181.

162. Фесенко, Л. Н. Совместное использование железо-каталитического окисления и мембранных технологий водоподготовки при очистке природных сероводородных вод / Л. Н. Фесенко, С. А. Щукин // Результаты исследований - 2020 : Материалы V Национальной конференции профессорско-

преподавательского состава и научных работников ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск, 15 мая 2020 года. – Новочеркасск: Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 2020. – С. 255-257.

163. Исследование продолжительности регенерации гидроксида железа (III) в статических условиях при железо-каталитическом окислении сероводорода природных вод / Л. Н. Фесенко, А. Ю. Черкесов, С. А. Щукин, Д. В. Паукова // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительство и строительные технологии : Сборник статей 79-ой всероссийской научно-технической конференции , Самара, 18–22 апреля 2022 года / Под редакцией М.В. Шувалова, А.А. Пищулева, А.К. Стрелкова. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2022. – С. 644-653.

164. Выбор и обоснование железо-каталитического метода очистки природных сероводородных вод / А. Ю. Черкесов, С. А. Щукин, Ю. С. Щукина // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2023»: материалы XIV Межд. науч.-практ. конф.; г. Кисловодск, 18–21 апреля 2023 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т. (НПИ) имени М.И. Платова – Новочеркасск: Лик, 2023. – С. 245-254.

165. Обоснование экономической эффективности технологии железо-каталитического окисления при подготовке природных сероводородных вод / А. Ю. Черкесов, С. А. Щукин, Ю. С. Щукина // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2023»: материалы XIV Межд. науч.-практ. конф.; г. Кисловодск, 18–21 апреля 2023 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т. (НПИ) имени М.И. Платова – Новочеркасск: Лик, 2023. – С. 284-290.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Фото лабораторного экспериментального комплекса



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Погрешности измерений

Величина концентрации остаточного сероводорода, технологических параметров железо-каталитического окисления (концентрации катализатора – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и времени контакта) являются косвенными измерениями, и сопровождается прямыми измерениями нескольких других величин: оптической плотности d , объема пробы τ других. Общая абсолютная погрешность прямого измерения определяется по формуле:

$$\Delta x = \sqrt{\Delta x_{\text{отсч}}^2 + \Delta x_{\text{град}}^2 + \Delta x_{\text{разб}}^2},$$

где $\Delta x_{\text{отсч}}$ – предельная погрешность отсчитывания, принимаемая равной 0,5 цены деления прибора; $\Delta x_{\text{град}}$ – предельно допустимая ошибка градуировки, указанная в паспорте прибора (табл. П1); $\Delta x_{\text{разб}}$ – погрешность по разбросу вычисляемая как $\Delta x_{\text{разб}}^2 = r$ (для числа опытов $n \geq 4$), определяемое по формуле:

$$r = \sum_{i=1}^n |x_i - x_0|/n,$$

где x_i – i -тый результат измерения; x_0 – наиболее вероятная величина, определяемая как среднее арифметическое по формуле:

$$x_i = \sum_{i=1}^n x_i/n,$$

Относительная погрешность прямого измерения определяется по формуле:

$$\delta = (\Delta x/x_0) \cdot 100\%$$

Результаты определения погрешностей прямых измерений приведены в таблице П2.

Общая погрешность результатов косвенного измерения складывается из погрешностей каждого прямого измерения, которые образуют данное косвенное измерение b . Если величина x определяется как функция нескольких аргументов $x = f(a, b, c...)$, каждый из которых измеряется своим независимым от измерения

других аргументов методами. Общая погрешность косвенного измерения может быть определена по формуле:

$$\Delta x = \sqrt{\Delta_a x^2 + \Delta_b x^2 + \Delta_c x^2},$$

$$\Delta_a x = |\partial f / \partial a| \Delta a,$$

$$\Delta_b x = |\partial f / \partial b| \Delta b,$$

$$\Delta_c x = |\partial f / \partial c| \Delta c,$$

где Δa , Δb , Δc – общие погрешности прямых измерений.

Относительная погрешность определяется как:

$$\delta = \frac{\Delta x}{x} = \sqrt{\left(\frac{\Delta x}{x}\right)_a^2 + \left(\frac{\Delta x}{x}\right)_b^2 + \left(\frac{\Delta x}{x}\right)_c^2}.$$

Допускается пренебречь такими погрешностями, которые не превышают 1/3 максимальной погрешности для функции, представляющей собой сумму измеряемых величин.

Результаты расчета погрешностей косвенных измерений представлены в таблице ПЗ.

Таблица П1 – Приборы и методы измерения показателей

Наименование показателя	Приборы	Метод и методика измерения	Вид измерения	Погрешность прибора
Концентрация H_2S	КФК-3	Фотокалометрический	Косвенное	$\pm 0,01$
Концентрация ионов Fe^{3+}	КФК-3	Фотокалометрический	Косвенное	$\pm 0,01$
pH	pH-метр Эксперт-pH	Электрохимический (преобразование э.д.с.)	Прямое	$\pm 0,01$
Температура	pH-метр АНИОН 4100	Электрохимический (преобразование э.д.с.)	Прямое	$\pm 0,01$
Концентрация ионов S^{2-}	Бюретка для титрования	Комплексонометрический метод	Косвенное	$\pm 0,02$
Концентрация ионов $S_2O_3^{2-}$	Бюретка для титрования	Комплексонометрический метод	Косвенное	$\pm 0,02$
Концентрация ионов SO_3^{2-}	Бюретка для титрования	Комплексонометрический метод	Косвенное	$\pm 0,02$
Концентрация ионов SO_4^{2-}	Бюретка для титрования	Метод осадительного титрования	Косвенное	$\pm 0,02$

Таблица П2 – Погрешности прямых измерений

Наименование величины	Тип прибора	Ед. измерения	$\Delta x_{отсч.}$	$\Delta x_{град.}$	$\Delta x_{разб.}$	Абсолютная погрешность Δx	Относительная погрешность $\delta, \%$
Оптическая плотность	Фотокало- риметр	-	0,25	0,01	0,05	$\pm 0,07$	0,26
Линейные размеры	Линейка	мм	0,5	0,1	0,5	$\pm 0,5$	0,04
Линейные размеры	Штангенцир- куль	мм	0,05	0,01	0,05	$\pm 0,005$	0,016
Объем жидкости	Мерная емкость	мл	0,5	0,1	0,01	$\pm 0,013$	0,013
Масса	Весы	мг	0,5	0,2	0,5	$\pm 0,54$	1,08
Время	Секундомер	с	0,5	0,1	0,5	$\pm 0,017$	1,7
Объем раствора титранта	Бюретка для титрования	мл	0,05	0,02	0,01	$\pm 0,003$	0,037

Таблица П3 – Погрешности косвенных измерений

Наименование показателя	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность, %
Концентрация H_2S	$\pm 0,01$ мг/л	0,11
Концентрация ионов S^{2-}	$\pm 0,1$ мг/л	0,74
Концентрация ионов Fe^{3+}	$\pm 0,05$ мг/л	0,4
Концентрация ионов $S_2O_3^{2-}$	$\pm 1,31$ мг/л	1,84
Концентрация ионов SO_3^{2-}	$\pm 2,23$ мг/л	2,05
Концентрация ионов SO_4^{2-}	$\pm 2,61$ мг/л	2,26

ПРИЛОЖЕНИЕ В**Фото производственной установки**

Передняя сторона производственной установки



Задняя сторона производственной установки

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

**Калькуляция капитальных затрат для станции водоподготовки
(технология железо-каталитического окисления сероводорода)**

№ поз.	Обозначение	Наименование	Кол-во	Изготовитель, страна	Примечание	Стоимость за ед.	Суммарная стоимость
Капитальные затраты на здание							
1	БВ31	Здание ВОС 24х12м	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"	Здание класса А (А+), с несущим металлическим каркасом, ограждающие конструкции сэндвич-панели	12 096 000,00 Р	12 096 000,00 Р
Капитальные затраты на оборудование							
2	МН11000ФК2	Емкость разрыва струи W=11000 л	2	ООО «АНИОН», Россия	ВОС	142 980,00 Р	285 960,00 Р
3	CR 95-3 A-F-A-E-HQQE	Насос подачи воды на станцию Q=84,0 м ³ H=25 м	2	Grundfos, Россия	ВОС	865 435,20 Р	1 730 870,40 Р
4	F78TS-80FA	Самопромывающийся фильтр тонкой очистки Q=48,0 м ³ /ч, PN16, DN=80	3	«Honeywell», Россия	ВОС	139 032,00 Р	417 096,00 Р
5	UF 30/4	Установка ультрафильтрации UF 30/4, 75 — 120 м ³ /ч, 4200х2230х2950 мм	2	ООО «РуссФильтр», Россия	ВОС	5 441 519,00 Р	10 883 038,00 Р
6	УГ-25МК-100	Проточная электролизная установка УГ-25МК-100 (100 кг/сут)	1	ООО НПП "ЭКОФЕС", Россия	ВОС	5 663 000,00 Р	5 663 000,00 Р
7	1001aВФК2	Пластиковый бак 1000 л для дозирующих станций D = 550 мм, H=1200 мм	2	ООО «АНИОН», Россия	Кислотное хоз.	13 344,00 Р	26 688,00 Р
8	DM06 PVDF IEC 63	Химический насос DEBEM DM06 PVDF IEC 63	2	Debem, Россия	Кислотное хоз.	72 180,00 Р	144 360,00 Р
9	МП1000750/3	Высокооборотный миксер, Lвала= 1000мм	2	Etatron, Италия	Кислотное хоз.	56 114,28 Р	112 228,56 Р
10	1001aВФК2	Пластиковый бак 1000 л для дозирующих станций D = 550 мм, H=1200 мм	2	ООО «АНИОН», Россия	Коагулянт хоз. (Fe(OH) ₃)	13 344,00 Р	26 688,00 Р
11	DM06 PVDF IEC 63	Химический насос DEBEM DM06 PVDF IEC 63	2	Debem, Россия	Коагулянт хоз. (Fe(OH) ₃)	72 180,00 Р	144 360,00 Р
12	МП1000750/3	Высокооборотный миксер, Lвала= 1000мм	2	Etatron, Италия	Коагулянт хоз. (Fe(OH) ₃)	13 344,00 Р	26 688,00 Р
13	УОМГ	Установка обезвоживания мешочного типа 40 м ³ /сут	2	ООО НПП "ЭКОФЕС", Россия	ЦМО	294 000,00 Р	588 000,00 Р
14	3000ВФК2	Бак усреднитель осветленной воды	1	ООО «АНИОН», Россия	ЦМО	32 628,00 Р	32 628,00 Р
15	CR 10-2 A-A-A-E-HQQE	Насос возврата осветленной воды в голову сооружений Q=6,0 м ³ H=15 м	2	Grundfos, Россия	ЦМО	95 973,48 Р	191 946,96 Р
16		Оборудование ОВ	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"		2 419 200,00 Р	2 419 200,00 Р
17		Комплект трубопроводов и ЗРА	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"		1 013 677,60 Р	1 013 677,60 Р
18		Комплект электросилового оборудования и освещения	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"		405 471,04 Р	405 471,04 Р
19		Комплект оборудования и материалов АСУ ТП	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"		2 027 355,19 Р	2 027 355,19 Р
20	ИТОГО						38 235 255,75
21	Уровень рентабельности (сметная прибыль) (от п.6)			%		10	3 823 525,57
22	Итого:			руб.			42 058 781,32
23	ВСЕГО капитальные затраты			руб.			42 058 781,32

Калькуляция капитальных затрат для станции водоподготовки (технология окисления сероводорода ГХН)

1	БВ31	Здание ВОС 24x12м	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"	Здание класса А (А+), с несущим металлическим каркасом, ограждающие конструкции сэндвич-панели	12 096 000,00 Р	12 096 000,00 Р
Капитальные затраты на оборудование							
2	МН11000ФК2	Емкость разрыва струи W=11000 л	2	ООО «АНИОН», Россия	ВОС	142 980,00 Р	285 960,00 Р
3	CR 95-3 A-F-A-E- HQQE	Насос подачи воды на станцию Q=84,0 м ³ H=25 м	2	Grundfos, Россия	ВОС	865 435,20 Р	1 730 870,40 Р
4	F78TS-80FA	Самопроmyывающийся фильтр тонкой очистки Q=48,0 м ³ /ч, PN16, DN=80	3	«Honeywell», Россия	ВОС	139 032,00 Р	417 096,00 Р
5	ФОВ-2,0-0,6	Скорый напорный фильтр DxH=2000x3430 мм	5	Красный катиодик	ВОС	749 000,00 Р	3 745 000,00 Р
6	УТ-25МК-100	Электрическая установка УТ- 25МК-100 (100 кг/сут)	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"	ВОС	49 801 456,00 Р	49 801 456,00 Р
7	1001aВФК2	Пластиковый бак 1000 л для дозировочных станций D = 550 мм, H=1200 мм	2	ООО «АНИОН», Россия	Коагулянт.хоз.	13 344,00 Р	26 688,00 Р
8	ST-D CA 33/14	Мембранный насос-дозатор ST-D CA 33/14, 400/3/50, 0,18 кВт (коагулянт)	2	Etatron Италия	Коагулянт.хоз.	100 245,00 Р	200 490,00 Р
9	МП10007503	Высокооборотный миксер, Lвала= 1000мм	2	Etatron Италия	Коагулянт.хоз.	56 114,28 Р	112 228,56 Р
10	1001aВФК2	Пластиковый бак 1000 л для дозировочных станций D = 550 мм, H=1200 мм	2	ООО «АНИОН», Россия	Флокулянт.хоз.	13 344,00 Р	26 688,00 Р
11	ST-D CA 33/14	Мембранный насос-дозатор ST-D CA 33/14, 400/3/50, 0,18 кВт (коагулянт)	2	Etatron Италия	Флокулянт.хоз.	100 245,00 Р	200 490,00 Р
12	МП10007503	Высокооборотный миксер, Lвала= 1000мм	2	Etatron Италия	Флокулянт.хоз.	13 344,00 Р	26 688,00 Р
13	РП15000/3	Усреднитель промывных вод W=15000 л	2	ООО «АэрКом- НР», Россия	ЦМО	230 500,00 Р	461 000,00 Р
14	SL1.50.65 .22.2.50DC	Насос подачи воды в отстойник Q=6,28 м ³ H=15 м	2	Grundfos, Россия	ЦМО	126 552,96 Р	253 105,92 Р
15	DCL 5	Тонкослойный отстойник типа DCL 5, производит ельностью до 5 м ³ /час, включая систему ламель (расстояние между ламельями 50 мм, полезная площадь 4,0 м ²), дренаж дна, площадку обслуживания и лестницу	2	TORO Испания	ЦМО	921 432,60 Р	1 842 865,20 Р
16	FPA 63/20	Автоматический фильтр- пресс FPA 63/20 со шкафом управления, насосом подачи шлама, баком для шлама TAF 3000, установкой приготовления флокулянта PAP 3С 500 INOX и насосом подачи флокулянта	2	TORO Испания	ЦМО	4 951 320,00 Р	9 902 640,00 Р
17	3000ВФК2	Бак усреднитель осветленной воды	1	ООО «АНИОН», Россия	ЦМО	32 628,00 Р	32 628,00 Р
18	CR 10-2 A-A-A-E- HQQE	Насос возврата осветленной воды в голову сооружений Q=6,0 м ³ H=15 м	2	Grundfos, Россия	ЦМО	95 973,48 Р	191 946,96 Р
19		Оборудование ОВ	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"		2 419 200,00 Р	2 419 200,00 Р
20		Комплект трубопроводов и ЗРА	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"		3 462 892,05 Р	3 462 892,05 Р
21		Комплект электрического оборудования и освещения	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"		1 385 156,82 Р	1 385 156,82 Р
22		Комплект оборудования и материалов АСУ ТП	1	ООО НПП "ЭКОФЕС"		6 925 784,10 Р	6 925 784,10 Р
23	ИТОГО						95 546 874,02
24	Уровень рентабельности (сметная прибыль) (от п.6)				%	10	9 554 687,40
25	Итого:			руб.			105 101 561,42
26	ВСЕГО капитальные затраты			руб.			105 101 561,42

ПРИЛОЖЕНИЕ Д**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ****Публикации в рецензируемых научных журналах и изданиях:**

1. Очистка сероводородсодержащих природных вод железокаталитическим окислением в реакторе с ультрафильтрационным разделением / Л. Н. Фесенко, А. Ю. Черкесов, С. И. Игнатенко, **С. А. Щукин** // Водоснабжение и санитарная техника. – 2018. – № 7. – С. 19-22.
2. Черкесов, А. Ю. Исследование железокаталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем / А. Ю. Черкесов, **С. А. Щукин**, И. А. Денисова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2021. – № 1. – С. 6-11. – DOI 10.35776/VST.2021.01.01.

Патенты

3. Патент № 2751667 С1 Российская Федерация, МПК С02F 9/04, С02F 1/74. способ очистки воды от сероводорода : № 2020127777 : заявл. 18.08.2020 : опубл. 15.07.2021 / Л. Н. Фесенко, А. Ю. Черкесов, **С. А. Щукин** ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью научно-производственное предприятие "ЭКОФЕС".

Публикации в других изданиях

4. Фесенко, Л. Н. Исследование гомогенного каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем / Л. Н. Фесенко, **С. А. Щукин**, А. Ю. Черкесов // Инженерный вестник Дона. – 2021. – № 8(80). – С. 69-86.
5. Технология железокаталитической очистки природных сероводородсодержащих вод в реакторе с ультрафильтрационным разделителем / А. Ю. Черкесов, **С. А. Щукин**, И. С. Рыков, Д. А. Заичко // Инженерный вестник Дона. – 2022. – № 7(91). – С. 506-516.
6. Влияние водородного показателя среды на железокаталитическое окисление сероводорода природных вод / А. Ю. Черкесов, **С. А. Щукин**,

Ю. С. Щукина, Ю. В. Черкесова // Инженерный вестник Дона. – 2023. – № 8. /ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2023/8629.

7. Федотов, Р. В. Железо-каталитическое окисление сульфидов подземных вод / Р. В. Федотов, **С. А. Щукин** // Моделирование. Теория, методы и средства : Материалы 16-ой Международной научно-практической конференции, посвященной 110-летию Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, 06–07 декабря 2016 года. – Новочеркасск: ООО "Лик", 2016. – С. 291-294.

8. Щукин, С. А. Разработка технологии по очистке природных вод от сероводорода / **С. А. Щукин** // Экологические проблемы регионов : Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции, Иркутск, 19–25 июня 2017 года. – Иркутск: Иркутский национальный исследовательский технический университет, 2017. – С. 103-107.

9. Очистка сероводородных природных вод методом железо-каталитического окисления кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем / Л. Н. Фесенко, **С. А. Щукин**, А. Ю. Черкесов, С. И. Игнатенко // Технологии очистки воды "ТЕХНОВОД-2017" : Материалы X - Юбилейной Международной научно-практической конференции, Астрахань, 05–06 октября 2017 года. – Астрахань: ООО "Лик", 2017. – С. 170-178.

10. Федотов, Р. В. Железо-каталитическая очистка высококонцентрированных сульфидсодержащих производственных сточных вод / Р. В. Федотов, **С. А. Щукин** // Результаты исследований - 2019 : Материалы IV Национальной конференции профессорско-преподавательского состава и научных работников, Новочеркасск, 14 мая 2019 года. – Новочеркасск: Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 2019. – С. 297-299.

11. Определение граничных условий железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделителем при очистке природных вод / Л. Н. Фесенко, **С. А. Щукин**, А. Ю. Черкесов [и др.] // Яковлевские чтения : Сборник докладов

XIV Международной научно-технической конференции, посвящённой памяти академика РАН С.В. Яковлева и 90-летию со дня создания факультета "ВиВ", Москва, 14–15 марта 2019 года. – Москва: Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, 2019. – С. 190-194.

12. Математическое моделирование процесса железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделителем с целью оптимизации технологических параметров / Л. Н. Фесенко, **С. А. Щукин**, А. Ю. Черкесов, С. И. Игнатенко // Технологии очистки воды "ТЕХНОВОД-2019" : Материалы XII Международной научно-практической конференции, Москва, 22–23 октября 2019 года. – Москва: ООО "Лик", 2019. – С. 177-181.

13. Фесенко, Л. Н. Совместное использование железо-каталитического окисления и мембранных технологий водоподготовки при очистке природных сероводородных вод / Л. Н. Фесенко, **С. А. Щукин** // Результаты исследований - 2020: Материалы V Национальной конференции профессорско-преподавательского состава и научных работников ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск, 15 мая 2020 года. – Новочеркасск: Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 2020. – С. 255-257.

14. Исследование продолжительности регенерации гидроксида железа (III) в статических условиях при железо-каталитическом окислении сероводорода природных вод / Л. Н. Фесенко, А. Ю. Черкесов, **С. А. Щукин**, Д. В. Паукова // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительство и строительные технологии : Сборник статей 79-ой всероссийской научно-технической конференции, Самара, 18–22 апреля 2022 года / Под редакцией М.В. Шувалова, А.А. Пищулева, А.К. Стрелкова. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2022. – С. 644-653.

15. Выбор и обоснование железо-каталитического метода очистки природных сероводородных вод / А. Ю. Черкесов, **С. А. Щукин**, Ю. С. Щукина // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2023»: материалы XIV Межд. науч.-практ.

конф.; г. Кисловодск, 18–21 апреля 2023 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т. (НПИ) имени М.И. Платова – Новочеркасск: Лик, 2023. – С. 245-254.

16. Обоснование экономической эффективности технологии железо-каталитического окисления при подготовке природных сероводородных вод / А. Ю. Черкесов, **С. А. Щукин**, Ю. С. Щукина // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2023»: материалы XIV Межд. науч.-практ. конф.; г. Кисловодск, 18–21 апреля 2023 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т. (НПИ) имени М.И. Платова – Новочеркасск: Лик, 2023. – С. 284-290.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е



научно-производственная компания

аргентумЭКО

г. Ростов-на-Дону, ул. Metallургическая, 102/2, к. № 17, 18, 19, т/ф +7(863) 2-188-707
 г. Таганрог, ул. Строительная, 10 т/ф +7 (8634) 320-020 (многоканальный)
 www.argentum-eco.ru www.аргентум-эко.рф
 e-mail: sales@argentum-eco.ru

УТВЕРЖДАЮ

Директор



«ООО ИПК «Аргентум-ЭКО»

Несов Ю.М.

2023 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Щукина Сергея Анатольевич
«Очистка природных сероводородных вод железо-каталитическим методом»

Комиссия в составе:

– председатель, технический директор Завернин Е. В.

члены комиссии:

– начальник производства Иваненко П. А.

– главный технолог – Лихацкий А. Н.

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы на тему «Очистка природных сероводородных вод железо-каталитическим методом», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, приняты к использованию в производстве оборудования для кондиционирования природных сероводородных вод.

Предложенная Щукиным С.А. технология является первоначальным этапом водоподготовки воды перед обратноосмотическими установками, производимыми нашим предприятием.

В основе технологических решений очистки сероводородных вод, разработанных Щукиным С.А. в рамках диссертационной работы заложен метод желез-каталитического окисления, показавший высокую эффективность при удалении сероводорода. Применение данного метода упрощает и повышает надежность предварительной очистки воды и тем самым предотвращает негативное воздействие сероводорода, в том числе молекулярной серы – продукта его окисления, на обратноосмотические мембраны. Ранее предварительная водоподготовка предусматривала многоступенчатый процесс с окислением сероводорода гипохлоритом натрия, последующим коагулированием и фильтрованием. В предлагаемом методе реагентная обработка воды не производится, что существенно снижает затраты на её предварительную очистку.

Председатель комиссии

Завернин Е. В.

Члены комиссии

Иваненко П. А.

Лихацкий А. Н.

УТВЕРЖДАЮ
 Директор МУП «Водоканал»
 Матвеево-Курганского района
 Ростовской области
 Тимошенко Ю.А.

 _____ 2023 г.

АКТ
о внедрении результатов
кандидатской диссертационной работы на тему:
«Очистка природных сероводородных вод железо-каталитическим методом»
Щукина Сергея Анатольевича

Комиссия в составе:

- председатель, главный инженер – Бакланов Вадим Германович;
- члены комиссии:
- заместитель директора по производству – Репка Борис Леонтьевич;
- главный энергетик – Глущенко Александр Иванович,

составили настоящий акт о том, что в апреле 2023 года на водозаборных сооружениях с. Марфинка Матвеево-Курганского Района Ростовской области по теме кандидатской диссертационной работы были проведены производственные исследования на опытно-производственной пилотной установке производительностью до 2 м³/сут.

Результаты проведенных исследований показали высокую эффективность разработанной технологии при очистки природных вод от сероводорода.

За период производственных исследований с 06.02.2023 по 19.02.2023 г. были получены требуемые результаты, а именно, остаточный сероводород в очищенной воде не превышающий ПДК для хозяйственно-питьевой воды, доза гидроксида железа (III), время контакта и расход кислорода воздуха, в полном соответствии с ранее выполненными исследованиями Щукина Сергея Анатольевича.

Полученные результаты исследований и разработанная технология очистки природных сероводородных вод железо-каталитическим методом легли в основу технического задания на проектирование станции водоподготовки с. Марфинка Матвеево-Курганского Района Ростовской области.

Председатель комиссии

Члены комиссии



Бакланов В.Г.

Репка Б.Л.

Глущенко А.И.



ООО
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ

346400, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, пр. Баклановский, 200В; 3 этаж, 10 комната
тел./факс (8635) 26-05-46, тел. 26-05-07, 26-56-13; w-site: <http://ecofes.ru>,
e-mail: 65613@mail.ru; ИНН 6150923383, КПП 615001001, р/с 40702810600300002422
ПАО КБ «Центр-Инвест» г. Ростов-на-Дону, к/с 30101810100000000762,
БИК 046015762, ОКПО 31638802, ОКОГУ 49013; ОКВЭД 73.10, 29.24.1; ОГРН 1026102225885

исх. № 169 от 16.05.2023 г.

г. Новочеркасск

16 мая 2023 г.

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы

Разработанная Щукиным Сергеем Анатольевичем в рамках диссертационной работы на соискание кандидата технических наук технология очистки природных сероводородных вод железо-каталитическим методом успешно применяется в деятельности ООО НПП «ЭКОФЕС» при разработке и проектировании блочно-модульных станций водоподготовки «КРИНИЦА». Внедрение данной разработки позволило обеспечить эффективность очистки природных вод от сероводорода до нормативных показателей, предъявляемых к хозяйственно-питьевой воде, а также сократить на 45% эксплуатационные затраты на 1 м³ очищаемой воды.

Зам. директора по научной работе
ООО НПП «ЭКОФЕС»,
к.т.н.

С.И. Игнатенко



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по

образовательной деятельности

/Дьяконов Е.М.

« 08 » 2023 г.



г. Новочеркасск

АКТ


о внедрении результатов диссертационной работы
в учебный процесс

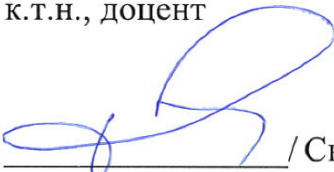
Материалы диссертационной работы Шукина Сергея Анатольевича по теме «Очистка природных сероводородных вод железо-каталитическим методом» на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.1.4 – «Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов» внедрены с 2023 года в учебный процесс кафедры «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды» на основании решения кафедры (протокол № 12 от «18» июля 2023 г.).

Полученные результаты включены в курс «Специальные методы очистки природных и сточных вод» для подготовки бакалавров по направлению 08.03.01 «Строительство» направленности «Теплогазоснабжение, вентиляция, водоснабжение и водоотведение зданий, сооружений и населенных пунктов», а также в научно-исследовательскую работу в семестре при подготовке магистров по направлению 08.04.01 «Строительство» направленности «Водоснабжение и водоотведение городов и промышленных предприятий».

Заведующий кафедрой
ВХИСЗОС, профессор, д.т.н.

Начальник
учебно-методического управления
к.т.н., доцент

 /Фесенко Л.Н.

 /Скринников Е.В.

« 08 » 08 2023 г.

« 16 » 08 2023 г.