

На правах рукописи



**Шукин Сергей Анатольевич**

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

2.1.4. Водоснабжение, канализация, строительные системы  
охраны водных ресурсов

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Москва – 2024 г.

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова».

Научный руководитель: **Черкесов Аркадий Юльевич**  
кандидат технических наук

Официальные оппоненты: **Стрелков Александр Кузьмич**  
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», кафедра «Водоснабжение и водоотведение», заведующий кафедрой

**Бутко Денис Александрович**  
кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет», кафедра «Водоснабжение и водоотведение», заведующий кафедрой

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)»

Защита состоится 29 мая 2024 года в 15:00 (по местному времени) на заседании диссертационного совета 24.2.339.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» по адресу: 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, 9 студия «Открытая сеть».

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» и на сайте [www.mgsu.ru](http://www.mgsu.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета



Фролова Анастасия Анатольевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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., Алфёрова 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.

**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.).

**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.

**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».

**Реализация результатов работы.** Разработанная технология очистки внедрена ООО НПК «Аргентум-ЭКО» в качестве первого этапа водоподготовки удаления сероводорода из воды перед обратноосмотическими установками; использована 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.

**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, 19 таблиц и 6 приложений, содержит 165 наименований источников литературы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи для её достижения, отмечены объект и предмет исследования, указаны положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены основные результаты, публикации по теме, объём и структура работы.

**В первой главе** показано, что сероводородные воды широко распространены на территории Российской Федерации, особенно в Южной и Центральной частях страны, где его концентрация в воде может достигать 100 мг/дм<sup>3</sup>. Сероводород ( $\Sigma H_2S$ ) в природных водах присутствует в виде слабой двухосновной кислоты ( $H_2S$ ), которая диссоциирует на  $H^+ + HS^-$  и  $S^{2-}$ .

Предельно-допустимая концентрация (ПДК) сероводорода согласно СанПиН в питьевой воде составляет для  $H_2S$  и  $HS^-$  соответственно 0,05 мг/дм<sup>3</sup> и

3,0 мг/дм<sup>3</sup>, что указывает на необходимость водоподготовки сероводородных вод для хозяйственно-питьевых целей.

В предварительных опытах установлена возможность вести очистку воды от сероводорода используя, например, безопасный кислород воздуха. Однако, этот процесс характеризуется малой скоростью и требует использование катализатора, в качестве которого могут быть применены соединения железа ( $Fe(OH)_3$ ). Кроме того, использование мембранных материалов в водоподготовке позволяет применять их в предлагаемом методе для разделения технологических потоков: циркуляции катализатора и очищенной воды (рис. 1).

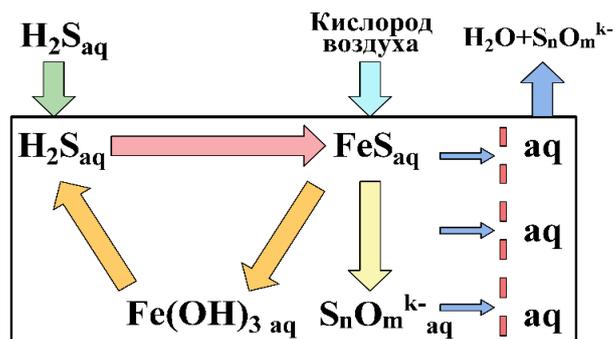


Рисунок 1 – Принципиальная схема железо-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха и мембранного разделения

На основании изложенного обоснована актуальность диссертационной работы, поставлена цель и сформулированы задачи исследований.

Во второй главе определён объект исследований – природные сероводородсодержащие воды. Дана методика приготовления модельной сероводородной воды, качественно соответствующей объекту исследования. Используются гостированные методики анализа и контроля качества исходной воды при её очистке. Приведены используемые статистические методы обработки получаемых результатов.

Для исследования была изготовлена лабораторная установка (рис. 2) с целью определения влияния различных экспериментальных факторов на каталитическое окисление сероводорода кислородом воздуха в реакторе-окислителе. Изучали влияние исходной концентрации  $\sum H_2S$  в воде; дозы катализатора ( $Fe(OH)_3$ ); времени контакта очищаемой воды с гидроксидом железа (III);  $pH$  среды в реакторе-окислителе; удельного расхода кислорода воздуха и температуры исходной воды на остаточную концентрацию сероводорода в очищенной воде (пермеате).

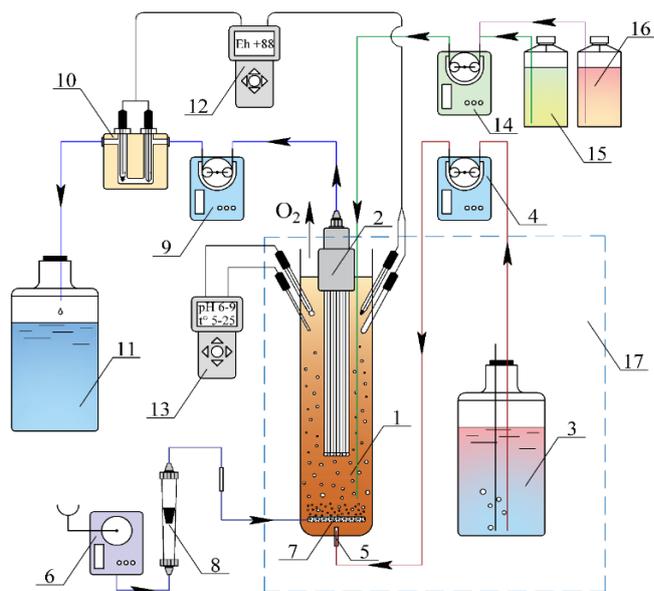


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки: 1 – реактор-окислитель; 2 – мембранный разделитель; 3 – ёмкость с модельной водой; 4 – насос подачи модельной воды; 5 – дистрибьютор модельной воды; 6 – компрессор; 7 – аэратор; 8 – ротаметр; 9 – насос отбора пермеата (очищенной воды); 10 – проточная Eh-ячейка; 11 – ёмкость очищенной воды; 12 – настольный мультиметр; 13 – лабораторный pH-метр; 14 – насос-дозатор для коррекции pH; 15 – ёмкость с 0,001N HCl; 16 – ёмкость с 0,001N NaOH; 17 – зона криотермостатирования

Объектом исследований в лабораторных условиях служила модельная вода, аналог воде из скважины, расположенной в с. Марфинка Матвеево-Курганского района Ростовской области, с содержанием сероводорода от 2 до 75 мг/дм<sup>3</sup>, рН = 6 ÷ 9 ед. и температурой 15°C ± 0,1°.

В третьей главе в результате исследований выявлены закономерности взаимодействия сероводорода с кислородом воздуха в присутствии катализатора в реакторе с ультрафильтрационным разделением технологических потоков.

Установлено, что для достижения ПДК  $\Sigma H_2S$  необходим избыток катализатора (например, 10 стехиометрических доз  $Fe(OH)_3$ ) и время его контакта в воде не менее 0,5 часа при исходной концентрации сероводорода до 50 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 3). Условия проведения эксперимента были следующими:  $t = 20,0 \div 23,0$  °C,  $pH = 8,8 \div 9,2$  ед.,  $Eh$  от -46,0 до -279,0 мВ, удельный расход воздуха 0,3 дм<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>.

При уточнении дозы катализатора установлено, что для достижения остаточной концентрации  $\Sigma H_2S$ , не превышающей ПДК в питьевой воде, она составляет 800 мг/дм<sup>3</sup> (условия проведения эксперимента:  $\Sigma H_2S = 50,0$  мг/дм<sup>3</sup> ± 0,5;  $t = 20,0 \div 23,0$  °C;  $pH$  равно 7,0 ± 0,1 ед.;  $Eh$  от -251 до -284,0 мВ; удельный расход воздуха 0,4 дм<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>). Максимальный эффект очистки обеспечивается при дозе  $Fe(OH)_3$  1100 мг/дм<sup>3</sup>, дальнейшее увеличение содержания гидроксида железа (III) в реакторе-окислителе дополнительного эффекта не даёт (рис. 4).

Выявлен нелинейный характер влияния времени контакта сероводорода с катализатором на его остаточную концентрацию. Характер изменения концентрации сероводорода одинаков для трёх изучаемых времён: 0,25 ч, 0,5 ч и 1,0 ч (рис. 5). Остаточная концентрация  $\Sigma H_2S$ , не превышающая ПДК в питьевой воде, достигается не во всём диапазоне времени контакта с катализатором (кривая 1, рис. 5 а), наблюдается выраженное влияние  $pH$  среды в реакторе-

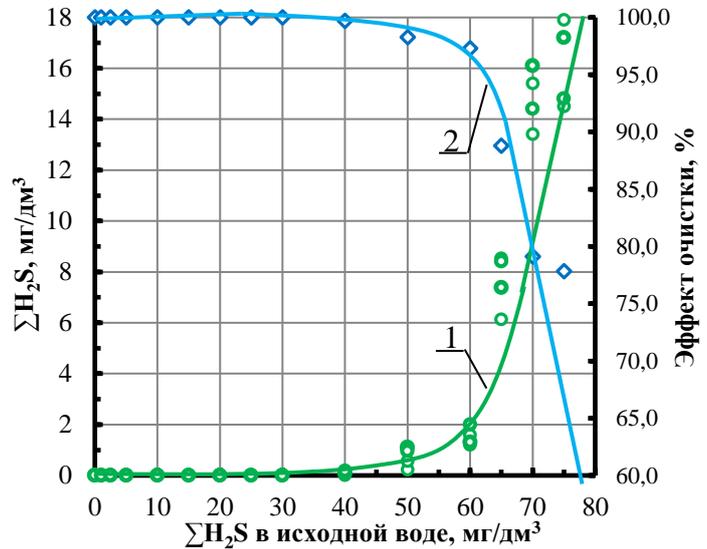


Рисунок 3 – Концентрация  $\Sigma H_2S$  в пермеате (1), эффект очистки (2) от концентрации  $\Sigma H_2S$  в исходной воде

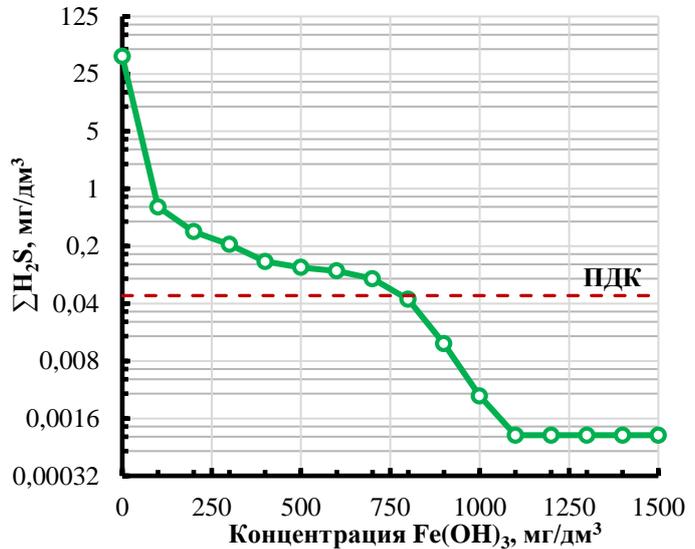


Рисунок 4 – Остаточный сероводород в очищенной воде от концентрации катализатора  $Fe(OH)_3$ , в реакторе-окислителе

окислителе и дозы гидроксида железа. При этом условия опытов были:  $\sum H_2S = 50,0 \text{ мг/дм}^3 \pm 0,5$ ;  $t = 20,0 \div 23,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; удельный расход воздуха  $0,3 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ .

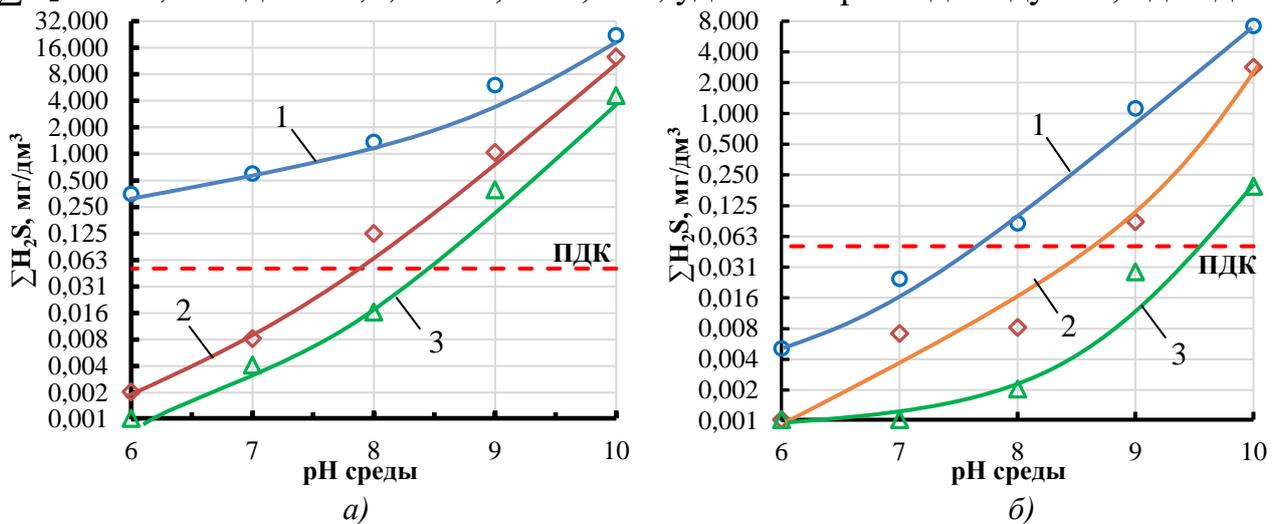


Рисунок 5 – Концентрация сероводорода в пермеате от времени контакта: 1 – 0,25 ч; 2 – 0,5 ч; 3 – 1,0 ч и концентрации катализатора  $Fe(OH)_3$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : а) – 100 б) – 1000

Также было установлено, что эффект удаления сероводорода из воды в значительной степени определяется временем пребывания раствора в реакторе-окислителе и pH среды (рис.5). Наибольший эффект очистки (99,99%), соответствующий ПДК сероводорода в питьевой воде, фиксировался при времени пребывания в реакторе 0,5 часа и pH среды 6,0÷6,5 ед. Увеличение pH исходной воды и одновременное уменьшение времени в реакторе сопровождалось увеличением остаточной концентрации  $\sum H_2S$  в пермеате.

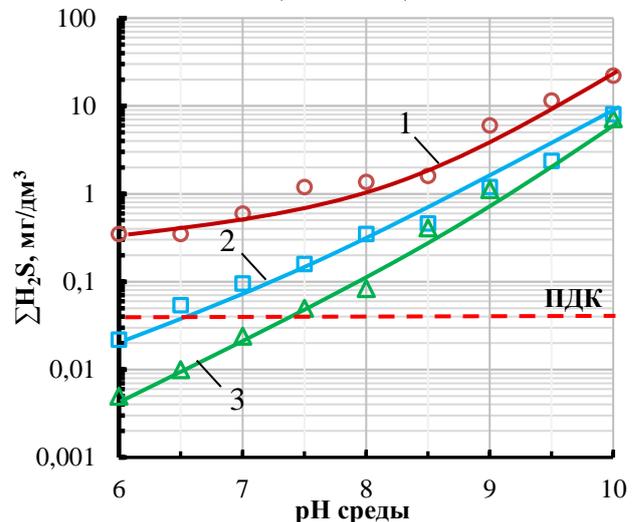


Рисунок 6 – Концентрация сероводорода в пермеате от pH при концентрациях  $Fe(OH)_3$ : 1 – 100  $\text{мг/дм}^3$ ; 2 – 500  $\text{мг/дм}^3$ ; 3 – 1000  $\text{мг/дм}^3$

В опытах было обнаружено, что ПДК  $\sum H_2S$  в питьевой воде, достигается при дозе катализатора 500  $\text{мг/дм}^3$  в диапазоне pH от 6,0 до 6,5 ед.; при дозе  $Fe(OH)_3$  1000  $\text{мг/дм}^3$  в диапазоне pH от 6,0 до 7,5 ед. (рис. 6). Так, при значении pH = 6,0 ед. и 0,25 часовом пребывании в реакторе остаточная концентрация  $\sum H_2S$  составляла 0,005  $\text{мг/дм}^3$ , а при pH = 7,5 ед. возрастала в 10 раз. При pH исходной воды более 7,5 ед. наблюдалось резкое увеличение остаточной концентрации  $\sum H_2S$  в пермеате. При этом в опытах поддерживались условия:  $\sum H_2S = 50,0 \text{ мг/дм}^3 \pm 0,5$ ;  $t = 20,0 \div 23,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; удельный расход воздуха  $0,3 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ .

Была показана роль расхода воздуха на эффективность очистки. Установлено, что увеличение расхода воздуха ведёт к снижению остаточного  $\sum H_2S$ , при этом наибольший эффект очистки (99,99%) отмечали при расходе воздуха  $1,0 \text{ дм}^3$  на  $1,0 \text{ дм}^3$  воды при разной дозе катализатора (рис. 7 а, б и в). При этом в опытах поддерживали условия:  $\sum H_2S = 50,0 \text{ мг/дм}^3 \pm 0,5$ ;  $t = 20,0 \div 23,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; время контакта – 0,25 ч.

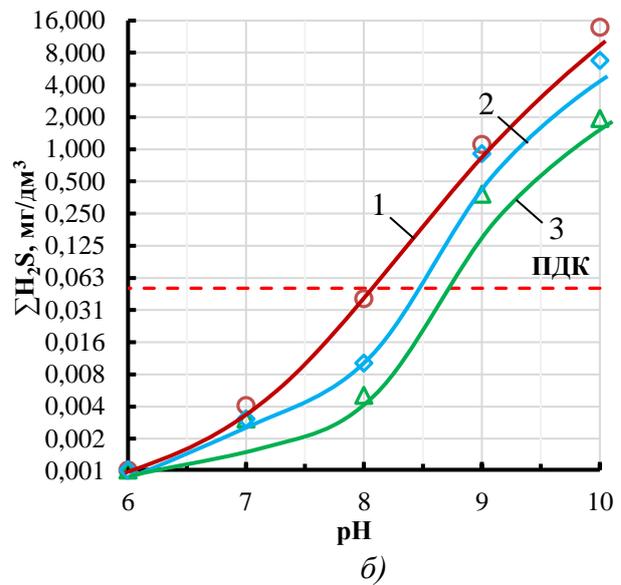
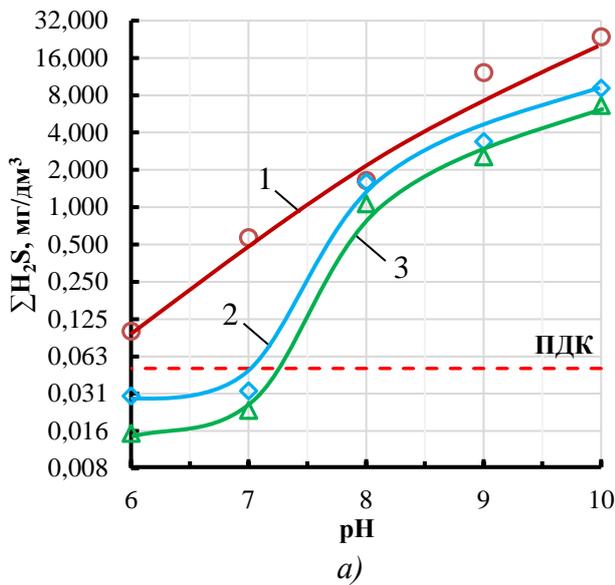


Рисунок 7 – Концентрация сероводорода в пермеате от расхода воздуха,  $\text{дм}^3/\text{дм}^3$ : 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0 и концентрациях катализатора  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ : а) – 100; б) – 500

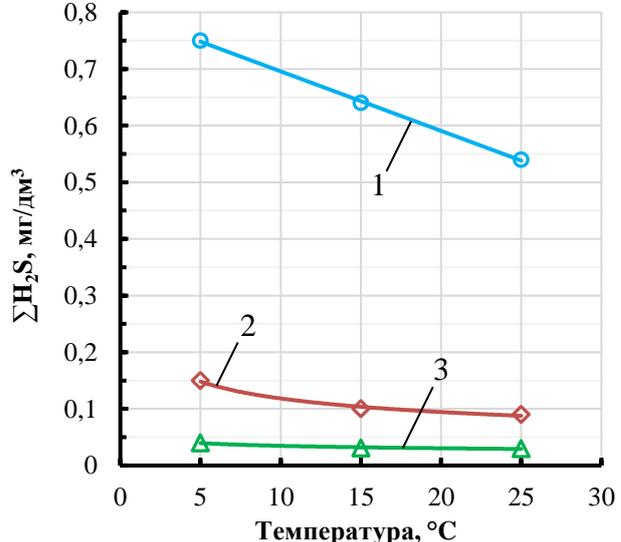
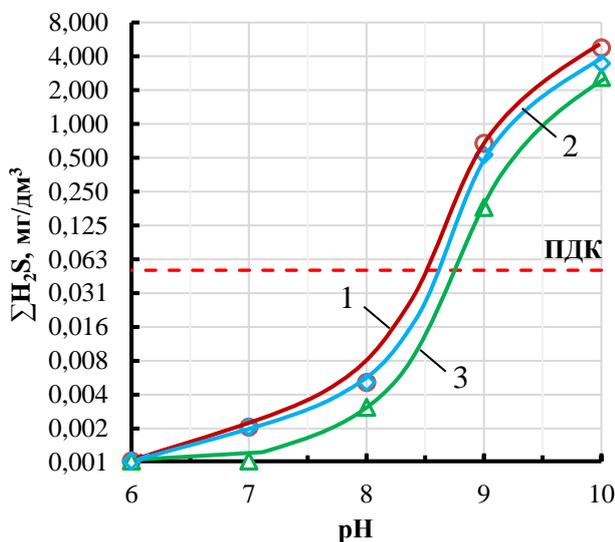


Рисунок 7 (в) – Концентрация сероводорода в пермеате при концентрации катализатора  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  –  $1000 \text{ мг}/\text{дм}^3$  от расхода воздуха,  $\text{дм}^3/\text{дм}^3$ : 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0

Рисунок 8 – Концентрация сероводорода в пермеате от температуры среды при концентрациях катализатора  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ : 1 – 100; 2 – 500; 3 – 1000

В опытах определяли влияние температуры раствора на эффект очистки. Установлено, что изменение температуры в диапазоне от  $+5^\circ$  до  $+25^\circ\text{C}$  существенно не влияет на скорость окисления сероводорода (рис. 8), что объясняется химическим средством протекающих реакций. При этом в опытах поддерживали условия: время контакта – 0,25 ч; удельный расход воздуха  $0,3 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ ;  $\Sigma\text{H}_2\text{S} = 50,0 \text{ мг}/\text{дм}^3 \pm 0,5$ ;  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$  ед.

В исследованиях были выявлены факторы, влияющие на эффективность очистки сероводорода ( $C_{\Sigma\text{H}_2\text{S}}^{\text{ex}}$ ), которые можно представить в следующем виде:

- $C_{\text{en}}$  – концентрация суммарного сероводорода в исходной воде,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ;
- $D_k$  – концентрация гидроксида железа в реакторе-окислителе (III),  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ;
- $Q_{\text{O}_2}$  – удельный расход кислорода воздуха в реакторе-окислителе,  $\text{дм}^3/\text{дм}^3$ ;
- $\text{pH}$  – водородный показатель среды, ед.  $\text{pH}$ ,

которые легли в основу матрицы эксперимента для построения математической модели и последующей оптимизации процесса. Был выбран ортогональный центрально-композиционный план полного факторного эксперимента типа  $2^4$ , которое можно представить в виде полинома второй степени:

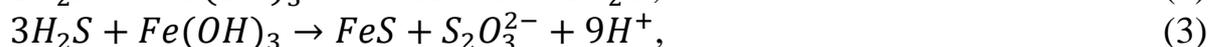
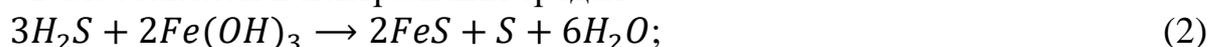
$$C_{\Sigma H_2S}^{ex} = 6,933 \left( \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3} \right) + 0,00262 \cdot C_{en} - 0,00344 \cdot D_k + 1,006 \left( \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3} \right) \cdot Q_{O_2} - 1,965 \left( \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3 \cdot \text{ед. pH}} \right) \cdot pH + 0,000003 \left( \frac{\text{дм}^3}{\text{мг}}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

Индекс множественной корреляции составил  $R = 0,96$ .

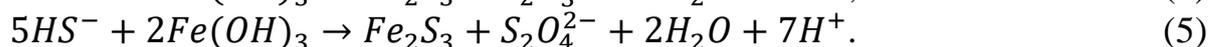
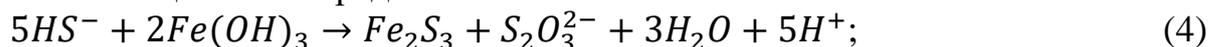
**В четвертой главе** приведено обсуждение результатов исследований.

Было установлено, что на эффективность связывания сероводорода, как следует из уравнения регрессии (1), существенное влияние оказывает  $pH$  среды, которое можно проиллюстрировать следующими реакциями:

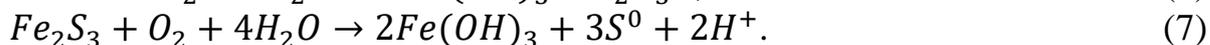
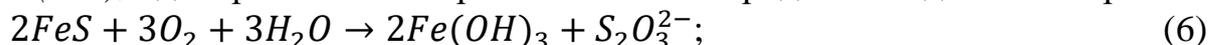
- в слабокислой и нейтральных средах:



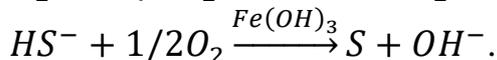
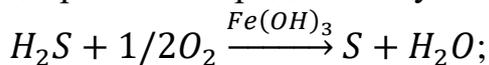
- в слабощелочной среде:



Железо, которое связывается в этих средах (сульфид- и трисульфид железа), в систему под действием кислорода воздуха возвращается повторно в виде  $Fe(OH)_3$  одновременно с образованием кислородных соединений серы:



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.

Так же установлено, что проведение этапа связывания сероводорода при его исходной концентрации от 1 до 50 мг/дм<sup>3</sup> следует проводить при концентрации гидроксида железа не менее 500 мг/дм<sup>3</sup> и  $pH$  исходного раствора в диапазоне от 6,5 до 8,5 ед. (реакции 2 - 5). Для регенерации сульфида железа требуется подача воздуха в количество 1,0 дм<sup>3</sup> на 1,0 дм<sup>3</sup> реактора (реакции 6 и 7).

Показано, что очистку воды от сероводорода со слабо щелочной средой рекомендуется вести при времени контакта 1,0 ч, а с нейтральной и слабокислой – 0,25 ÷ 0,5 ч.

В общем виде схему железо-каталитического окисления сероводорода можно представить в виде двух этапов:

1 этап – связывание сероводорода с его полной нейтрализацией, происходит практически сразу после контакта сероводородной воды с гидроксидом железа;

2 этап – протекание реакций регенерации железа, требует определённого времени и избытка окислителя – кислорода воздуха.

На базе функции состояния изобарно-изотермического потенциала различных реакций окисления сероводорода (рис. 9) и регенерации сульфида железа (рис. 10) в работе приведены расчёты, на основании которых составлены схемы образования возможных конечных продуктов.

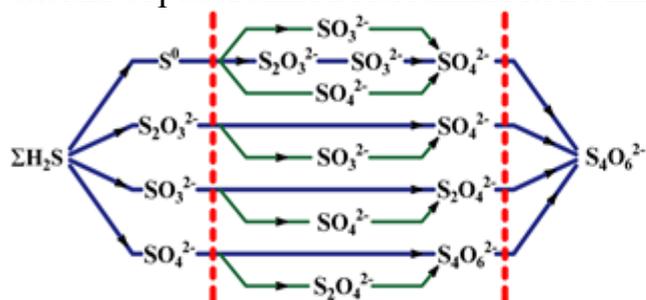


Рисунок 9 – Схема последовательности образования возможных конечных продуктов окисления сероводорода

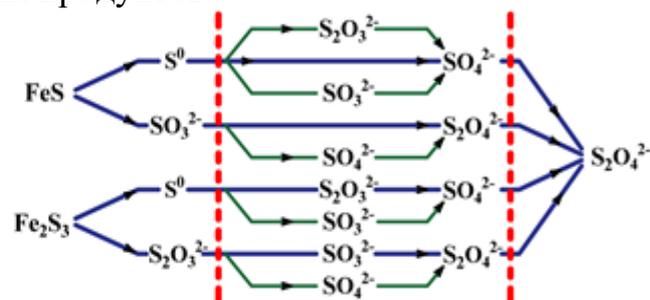


Рисунок 10 – Схема последовательности образования возможных конечных продуктов окисления сульфидов железа

Количественная оценка продуктов окисления сероводорода представлена на рисунке 11, где приведены экспериментальные (сплошная линия) и расчётные данные (пунктирная линия). В растворе были обнаружены ионы  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , а преобладающим серосодержащим соединением в очищенной воде является тиосульфат –  $S_2O_3^{2-}$ .

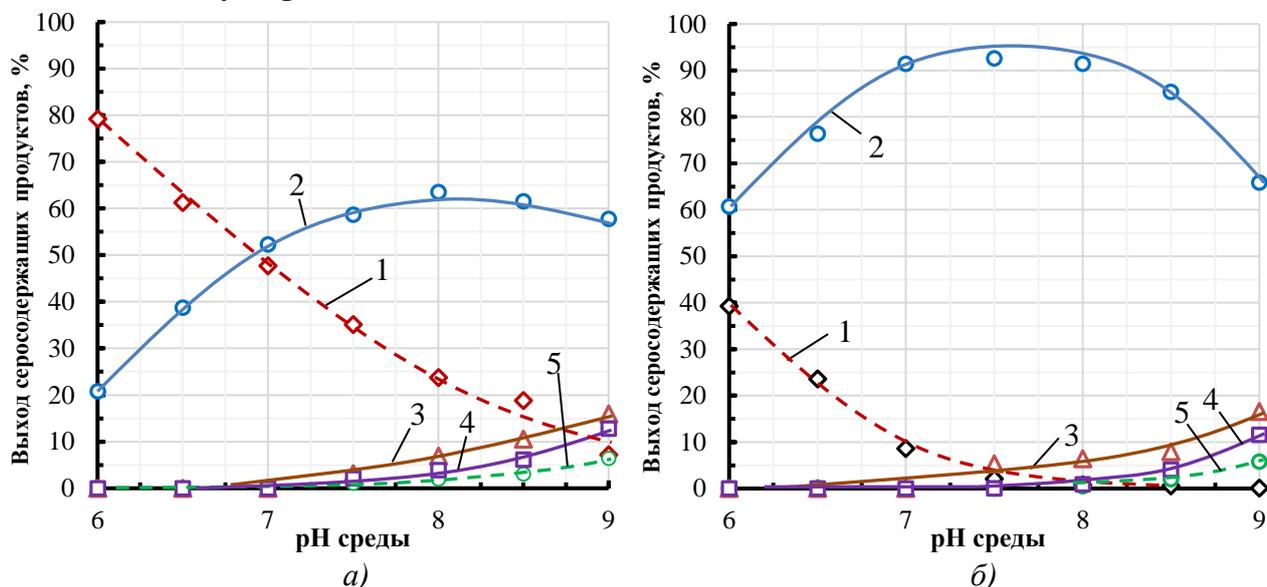


Рисунок 11 – Соотношения продуктов окисления сероводорода кислородом воздуха железокаталитическим методом: 1 –  $S^0$ ; 2 –  $S_2O_3^{2-}$ ; 3 –  $SO_3^{2-}$ ; 4 –  $SO_4^{2-}$ ; 5 –  $S_2O_4^{2-}$ , при расходе воздуха: а)  $0,1 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ ; б)  $1,0 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$

С увеличением  $pH$  среды и расхода подаваемого воздуха в реактор-окислитель возрастает доля кислородных соединений серы  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  в очищенной воде. Также из рисунка 11 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 ед., выход молекулярной серы снижается и возрастает количество образующихся кислородных соединений серы, в первую очередь тиосульфатов, затем сульфитов, сульфатов и политионатов. При избыточном количестве окислителя подаваемого в реактор, наблюдается значительное увеличение содержания соединений серы, большую часть которых составляют тиосульфаты.

Полученные результаты химико-термодинамических расчётов показали, что наиболее предпочтительно проведение процесса при избытке воздуха (более  $1,0 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ ) в слабощелочной среде ( $pH \geq 7,5$  ед.), поскольку именно при этих условиях образуется наибольшее количество кислородных соединений серы, что исключает накопление её в молекулярной форме, как побочного продукта, и незначительно увеличивает (не более чем на  $60 \div 65 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ) прирост солесодержания очищенной воды.

Полученные результаты указывают на возможность управления процессом, прогнозируя количество и соотношение синтезируемых продуктов реакций, для тех или иных условий проведения технологического процесса, с доведением их до желаемых результатов.

В пятой главе даны технологические параметры очистки сероводородных вод (табл. 2), предложены рекомендуемые принципиальные технологические схемы в зависимости от исходных показателей качества воды (табл. 3).

На основании результатов исследований разработана безотходная, энергоэффективная и экологически безопасная технология очистки природных сероводородных вод для хозяйственно-питьевых целей (рис. 13).

Внедрение в практику разработанной технологии позволит обеспечить очистку воды от сероводорода с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами с доведением качества очищаемой воды по суммарному сероводороду до установленных законодательством норм.

Результаты исследований, были подтверждены на реальном производственном объекте, а именно, с. Марфинка, Матвеево-Курганского района Ростовской области, в виде производственной установки очистки подземных сероводородных вод производительностью  $2 \text{ м}^3/\text{сут}$  (рис. 12).



Рисунок 12 – Производственная установка

Таблица 2 – Технологические параметры очистки сероводородных вод

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение
1	Концентрация сероводорода в исходной воде	мг/дм <sup>3</sup>	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)<sub>3</sub></i> в реакторе-окислителе	г/дм <sup>3</sup>	0,5 – 1,1
5	Удельный расход воздуха	м <sup>3</sup> на 1 м <sup>3</sup> в минуту	0,1 – 1,0
6	Величина <i>pH</i> в реакторе-окислителе	ед. <i>pH</i>	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-полиэстеровый сульфон, керамика, PVDF, PVC	
10	Режим фильтрования	Тупиковый (dead-end), тангенциальный (cross flow)	
11	Удельный съём с ультрафильтрационной мембраны	л/ч·м <sup>2</sup>	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

Таблица 3 – Рекомендуемые схемы очистки природных вод от  $\sum H_2S$  железо-каталитическим методом в зависимости от исходных показателей качества очищаемой воды

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

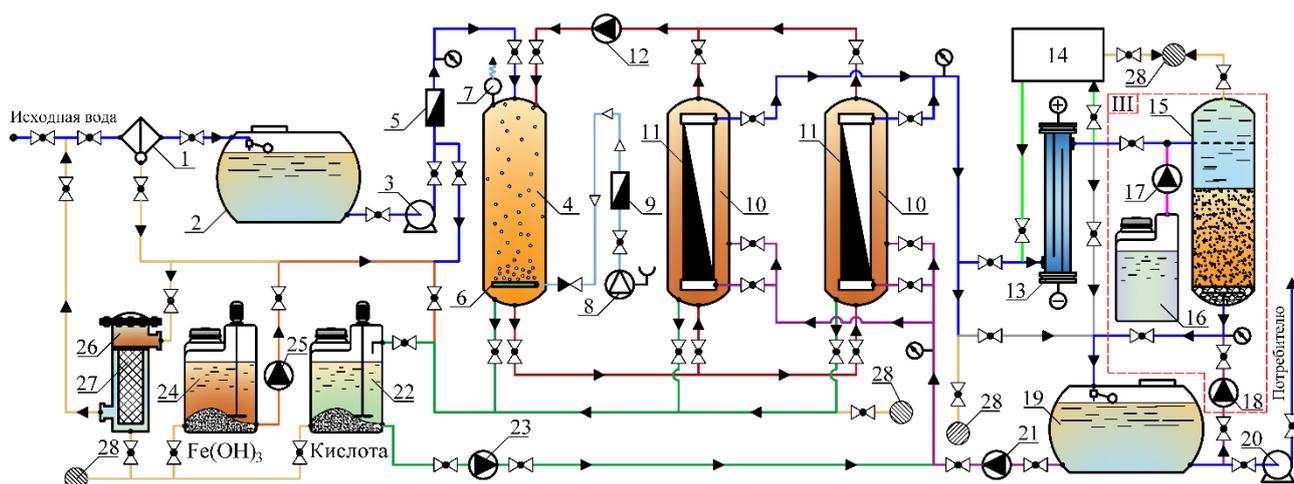


Рисунок 13 – Технологическая схема очистки природных сероводородных вод железокаталитическим методом: 1 – самопромывной сетчатый фильтр; 2 – бак разрыва струи; 3 – насос повышения давления; 4 – реактор-окислитель; 5 – расходомер; 6 – аэратор; 7 – воздухоотводчик; 8 – воздуходувка; 9 – ротаметр; 10 – реактор-окислитель с мембранными 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

Оценку экономической эффективности технологии железокаталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультра-фильтрационным разделением (I вариант) по себестоимости очистки  $1 \text{ м}^3$  воды проводили по сравнению с химическим окислением сероводорода гипохлоритом натрия (II вариант).

Сравнение приведённых затрат при производительности станции  $2000 \text{ м}^3/\text{сут}$  (табл. 4) показало значительный годовой экономический эффект от практической реализации разработанной технологии.

Таблица 4 – Техничко-экономические показатели по сравниваемым вариантам

Наименование показателя	Ед. изм.	Предлагаемая технология (I вариант)	Существующая технология (II вариант)
Производительность годовая, Q	$\text{м}^3/\text{сут}$	2 000	2 000
Сметная стоимость строительства, К	тыс. руб.	27 593,53	91 368,28
Капитальные вложения (удельные) на $1 \text{ м}^3$ , К/Q	тыс. руб./ $\text{м}^3$	13,80	45,68
Эксплуатационные затраты (годовые), С	тыс. руб./год	23 599,31	47 971,99
Приведённые затраты, П	тыс. руб./год	26 910,53	58 936,18
Себестоимость воды $1 \text{ м}^3$ , С/Q	руб./ $\text{м}^3$	<b>32,3</b>	65,7

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 мембранных процессов разделения технологических потоков, продуктами окисления которого являются его 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, концентрация гидроксида железа (III) в реакторе-окислителе, удельный расход кислорода воздуха в реакторе-окислителе, водородный показатель среды. Достижение остаточной концентрации  $\sum H_2S$ , не превышающей ПДК в питьевой воде, обеспечивается при исходной концентрации  $\sum H_2S$  до 50 мг/дм<sup>3</sup>, дозе катализатора  $Fe(OH)_3$  от 800 до 1100 мг/дм<sup>3</sup>; расходе воздуха 1,0 дм<sup>3</sup> на 1,0 дм<sup>3</sup> очищаемой воды; времени пребывания очищаемой воды в реакторе 0,5 часа; при  $pH$  среды 6,0÷7,5 ед.

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

7. Оценка экономической эффективности технологии железно-каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультра-фильтрационным разделителем в сравнении с традиционным методом кондиционирования воды – химическим окислением сероводорода гипохлоритом натрия, показала, например, для станции производительностью 2 000 м<sup>3</sup>/сут ожидаемый годовой экономический эффект от практической реализации разработанной технологии 32 025,65 тыс. руб. при себестоимости 1 м<sup>3</sup> 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 малых населённых пунктов, промышленных предприятий, индивидуальных пользователей и других потребителей.

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

## **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. Железко-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. Шукин, С. А. Разработка технологии по очистке природных вод от сероводорода / С. А. Шукин // 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. Шукин, 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. Шукин // 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. Шукин, 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. Шукин, 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. Шукин // 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.

**Щукин Сергей Анатольевич**

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

2.1.4. Водоснабжение, канализация, строительные  
системы охраны водных ресурсов

**Автореферат**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук