



УКРАЇНА

(19) UA (11) 28189 (13) A

(51) 6 C01B3/52

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ СІРКОВОДНЮ ІЗ МІНЕРАЛІЗОВАНОЇ ВОДИ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ

(21) 95052451

(22) 22.05.1995

(24) 16.10.2000

(33) UA

(46) 16.10.2000, Бюл. № 5, 2000 р.

(72) Бойцов Евгений Миколайович, Дятлев Вячеслав Андрійович

(73) Бойцов Евгений Миколайович

(57) 1. Способ извлечения сероводорода из минерализованной воды путем ее подкисления, лифтирования газо-водяной смеси и разделения газовой и водной фаз, **отличающийся** тем, что подкисление минерализованной воды осуществляют

путем ее обработки в зоне положительного электрода проточной камеры диафрагменного электролизера.

2. Устройство для извлечения сероводорода из минерализованной воды, состоящее из вертикально установленной трубы с конфузуром и патрубком для отвода рабочего газа, **отличающееся** тем, что в нижней части трубы, в конфузоре, установлена камера, разделенная полунепроницаемой диафрагмой, по обе стороны которой размещены электроды (анод и катод), при этом между конфузуром и камерой имеется зазор для отвода водной фазы.

Изобретение относится к добыче полезных ископаемых, а именно, к извлечению сероводорода, содержащегося в минерализованных пластовых водах и глубинных слоях моря.

Известно, что при разработке серных руд необходимо производить откачивание и очистку от сероводорода сильноминерализованных, сероводородных дренажных пластовых вод. Содержание сероводорода в них колеблется от 0,05 до 0,2 кг/м³, а содержание солей - от 1,5 до 102,4 г/л [1, с. 65, 66].

Большое количество сероводорода (не менее 3,6·10⁹ т) содержится в глубинных слоях Черного моря. Начиная с глубины 150-200 м и до дна сероводород находится как в связанном, так и в свободном состоянии, при этом концентрация его в воде составляет 11-14 мг/л [2].

Извлеченный из указанных водных сред сероводород мог бы стать важным источником энергии и одновременно - сырьем для производства ценного продукта - элементарной серы.

К настоящему времени разработано несколько способов извлечения сероводорода из водных растворов. Так, находит практическое применение способ очистки природных вод от сероводорода путем подкисления воды до pH - 4,0-6,5 с наложением вибрации частотой от 5·10³ до 10·10³ мин⁻¹ [3], а также способ аэрации воздухом предварительно подкисленной воды [1, с. 66]. Установлено при этом, что интенсивность и полнота удаления сероводорода из воды существенно зависят от кислотности раствора: при pH<5 практически весь

сероводород переходит в свободное (газообразное) состояние.

Наиболее близким к предлагаемому является изобретение, принятое нами за прототип: способ для подъема морской воды и извлечение содержащегося в ней сероводорода [4]. Данный способ заключается в лифтировании из глубинных слоев водо-газовой смеси с помощью углекислоты. Согласно этому способу подача углекислоты приводит к подкислению воды и выделению, в следствие этого, содержащегося в ней сероводорода. Образующаяся водо-газовая смесь, за счет меньшей плотности, поднимается (лифтирует) по вертикальной трубе на поверхность. Освобожденная от сероводорода вода закачивается в глубинные слои моря.

Описанное изобретение имеет, на наш взгляд, следующие недостатки: сложность подачи углекислоты на глубину более 200 м, т.е. в зону, где давление превышает 1,5 МПа (15 атм); использование в качестве рабочего агента углекислоты требует материальных затрат, связанных с ее производством, доставкой на плавсредство, хранением и регенерацией.

Недостатком способа является также то, что в данном случае получают не чистый сероводород, а смесь сероводорода с негорючим газом - диоксидом углерода, вследствие чего он не может использоваться непосредственно в качестве источника энергии. Разделение же сероводорода и диоксида углерода сопряжено с техническими трудностями и дополнительными материальными за-

(19) UA (11) 28189 (13) A

тратами. Кроме того требуются дополнительные затраты на сжатие сероводорода, с целью транспортировки его к месту использования, поскольку газовая смесь поступает из устройства на поверхность при атмосферном давлении.

Данное нами изобретение направлено на устранение перечисленных недостатков.

Это достигается тем, что подкисление минерализованной воды, содержащей сероводород, осуществляют в зоне положительного электрода проточной камеры диафрагменного электролизера.

В основе предлагаемого способа извлечения сероводорода из воды лежит известный принцип электрохимической активации электролитов в диафрагменном электролизере, позволяющий путем обработки электролита постоянным электрическим током получать две жидкости (анолит и католит), обладающие положительным и отрицательным редокс-потенциалами, и, соответственно, кислотными и щелочными свойствами.

Так, при обработке минерализованной воды, содержащей 2-8 г/л минеральных солей, при плотности тока от 50 до 5000 А/м² получают раствор с рН=1,1÷3,4, имеющий ярко выраженные кислотные свойства [5].

Морская вода, как известно, является хорошим электролитом. Среднее содержание солей, в частности, в водах Черного моря составляет 18 г/л, из них большая часть приходится на хлористый натрий (77,7 масс.%) и хлористый магний (9,4 масс.%). Столь высокая концентрация солей при рН морской воды, равной 7,8, позволяет достигать значений рН ниже 5 при малой плотности тока, т.е. с минимальными энергозатратами на ее обработку.

В процессе обработки минерализованной воды в камере диафрагменного электролизера в зоне анода происходит подкисление воды, при этом содержащийся в воде сероводород переходит в газообразное состояние и выделяется из воды в виде пузырей.

Устройство для реализации предлагаемого способа схематично изображено на фигуре.

Устройство включает в себя вертикально установленную трубу 1 с расширением в ее нижней части в виде конфузора 2. К трубе 1 крепится камера электроактивации 3, представляющая собой проточную камеру диафрагменного электролизера. В камере 3 размещены электроды (анод 4 и катод 5) и между ними полупроницаемая мембрана-диафрагма 6, разделяющая камеру 3 на две зоны: зону анолита 7 и зону католита 8. Кроме того в камере 3 имеются барботер 9, предназначенный для подачи в камеру 3 сжатого воздуха по трубопроводу 10, и защитная сетка 11, предотвращающая попадание в устройство посторонних предметов. В верхней, заглушенной части трубы 1 установлены манометр 12, воздушный клапан 13 и редукционный клапан 14, с помощью которого автоматически поддерживается постоянное давление в полости трубы 1.

Для отвода газа в приемное устройство (не показано) служит газопровод 15.

В верхней части труба 1 снабжена поплавком 16, который удерживает устройство в целом на плаву.

Работа описанного устройства рассматривается нами на примере извлечения сероводорода из глубинных слоев морской воды.

Заполненное воздухом устройство (фиг.) при закрытом клапане 13 устанавливают в вертикальном положении таким образом, чтобы камера активации 3 располагалась в сероводородном слое.

От источника питания, установленного на плаву (не показано), на электроды 4 и 5 подают электрический потенциал. Под действием электрического тока в пространстве между электродами протекают процессы с образованием продуктов электрохимических реакций. Установленная между электродами 4 и 5 диафрагма 6 препятствует перемешиванию и нейтрализации этих продуктов, в результате чего в зоне катода образуется католит, т.е. раствор, обладающий отрицательным редокс-потенциалом и щелочными свойствами (рН>7), а в зоне анода - анолит - раствор с положительным редокс-потенциалом и кислотными свойствами (рН<7).

Вследствие подкисления воды, находящейся в пространстве между анодом 4 и диафрагмой 6, происходит процесс выделения свободного сероводорода в виде пузырьков. Образующаяся газодляная смесь, за счет меньшей плотности (эффект газлифта), поднимается вверх, в зону конфузора, где происходит разделение ее на газовую и жидкую фазы. Освобожденная от газа вода через зазор между конфузуром 2 и стенками камеры 3 истекает наружу в сероводородный слой, а газ заполняет верхнюю часть трубы 1, постепенно вытесняя из нее воду, которая истекает наружу через зазор между конфузуром 2 и камерой 3.

При желании получить сероводородо-воздушную смесь в зону анода 7 через барботер 8 может быть подан сжатый воздух по трубопроводу 10, который, поднимаясь вверх, сорбирует выделяющийся из воды сероводород.

Давление газа в трубе 1 определяется перепадом уровней воды внутри трубы и поверхностью моря и задается соответствующей настройкой редукционного клапана 13. Так, при перепаде уровней в трубе 1 и поверхностью моря h_p , равном 200 м, давление газа внутри трубы составит 2 МПа (20 атм.). При достижении давления, на которое настроен клапан 14, часть газа по газопроводу 15 отводится в приемник сжатого газа (не показан).

В принципе, при соответствующем перепаде уровней h_p , в устройстве может быть создано давление, превышающее сотни атмосфер.

Достоинством предлагаемого способа является то, что компрессия газа осуществляется в данном случае естественным путем, без применения каких-либо механизмов (компрессоров и пр.).

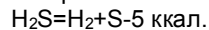
Важнейшим достоинством предлагаемого способа является его экологическая чистота: процесс ведется в глубине, без подъема воды на поверхность моря, т.е. без перемешивания слоев воды, зараженных и не зараженных сероводородом.

При фактическом содержании в водах Черного моря сероводорода 11-14 мг/л из каждого 1 м³ воды может быть получено до 14 г сероводорода. Извлеченный из водной среды сероводород может быть использован в качестве источника тепловой энергии и одновременно - для получения

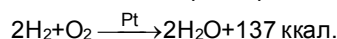
ценного сырья - элементарной серы или серной кислоты.

При этом, в зависимости от поставленной цели, возможны следующие известные способы переработки сероводорода (H_2S).

1. Термическое разложение H_2S при температуре 350-1700°C с образованием водорода и серы:

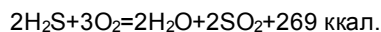


Выделяющийся водород является высококалорийным экологически чистым горючим, который в присутствии платинового катализатора сгорает с образованием водяного пара по реакции.

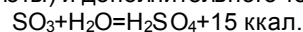


2. Сжигание H_2S .

Процесс идет с образованием двуокиси серы (сернистого газа) и с выделением значительного тепла:



В свою очередь, SO_2 может использоваться для получения триоксида серы SO_3 (полупродукта серной кислоты) и дополнительного тепла:



Извлекаемый из воды сероводород может транспортироваться с плавсредства к месту его использования как в сжатом или сжиженном состоянии, так и в твердом виде - в форме газового гидрата, образующегося при насыщении сероводородом воды при определенных условиях (температуре и давлении) [6, с. 244].

Источники информации

1. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. - М.: Химия, 1985. - С. 328.

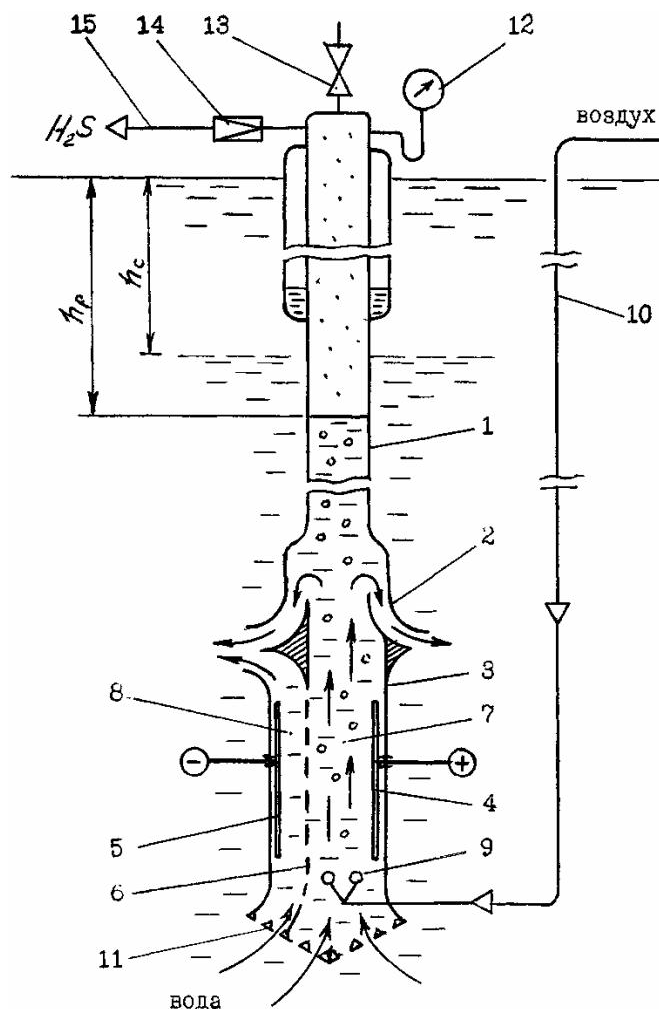
2. БСЭ, 1978. - Т 29. - С. 98.

3. А.с. N 429026, C02F1/10, БИ N 19, 1974.

4. А.с. N 857356, E02D17/16, БИ N 31, 1981.

5. А.с. N 976918, A01N25/33, БИ N 44, 1982.

6. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. - М.: Химия, 1980. - С. 206.



Фиг.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 34 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
