



IV ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

DOI: 10.25558/VOSTNII.2025.96.18.008

УДК 620.197.3

© Н. Н. Стягов, Б. Н. Дрикер, Ю. А. Горбатенко, 2025

Н. Н. СТЫГОВ

ассистент кафедры
УГЛТУ, г. Екатеринбург
e-mail: nstyagov@gmail.com

Б. Н. ДРИКЕР

д-р техн. наук, проф.
профессор кафедры
УГЛТУ, г. Екатеринбург
e-mail: bndriker70191@mail.ru

Ю. А. ГОРБАТЕНКО

канд. техн. наук, доцент
заведующая кафедрой
УГЛТУ, г. Екатеринбург,
e-mail: gorbatenkoyma@m.usfeu.ru

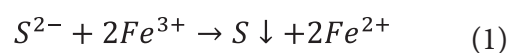
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОНОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЭДТА С Fe^{3+} ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ СУЛЬФИД-ИОНОВ

Статья посвящена изучению процесса обезвреживания сульфид-ионов при помощи комплексонов Fe-ЭДТА. В качестве источника сульфид-иона использовали раствор сульфида натрия. Обезвреживание сульфид-иона происходит с эффективностью 99 %, однако, в ходе регенерации комплекса происходит потеря ценного компонента — ЭДТА. Введение в раствор восстановителей, таких как оксалат, цитрат и тиосульфат позволяет снизить потери ЭДТА в 2 и более раз.

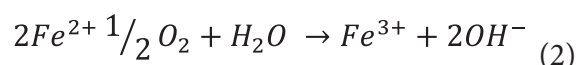
Ключевые слова: FE-ЭДТА, СЕРОВОДОРОД, ВОСТАНОВИТЕЛИ.

Загрязнение сульфидами и сероводородом в промышленности остается актуальным вопросом, вследствие загрязнения ими атмосферного воздуха и сточных вод. Только в Астраханском газовом месторождении количество S^{2-} в природном газе составляет 25 % (об.), а в некоторых других месторождениях это показатель достигает 50–70 % (об.) [1]. Эти компоненты токсичны, коррозионно-агрессивны, отрицательно влияют на водную и воздушную среду, вызывают выход из строя оборудование [2]. Для очистки от этих компонентов разработаны различные методы.

Особый интерес представляет метод каталитического окисления комплексами железа. Кроме обезвреживания S^{2-} возможно получение товарного продукта — серы, в результате протекания ОВ реакции [3]:

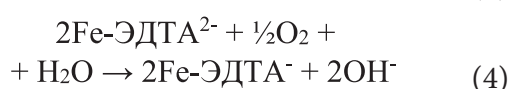
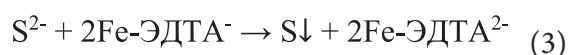


Наличие в системе комплексообразователя стабилизирует раствор окислителя, способствуя окислению образовавшегося Fe^{2+} :

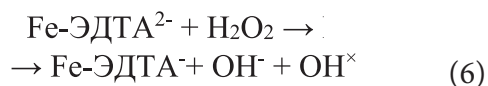
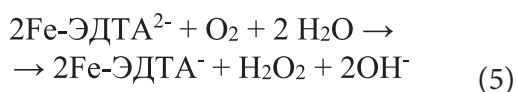


В качестве лигандов используют карбоксилсодержащие комплексоны — этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) — «Серокс-газ», нитрилтриуксусная кислота (НТА) — «Сульферокс» [4]. Метод «Серокс-газ» более универсален, так как может быть использован в более широком диапазоне pH.

Процесс окисления S^{2-} в присутствии Fe-ЭДТА и регенерации комплекса можно представить в виде следующих реакций:



Однако, при окислении восстановленной формы хелата возможны побочные реакции с образованием пероксида водорода, который, реагируя с Fe^{2+} , образует свободные радикалы $OH^\cdot$ [5–6]:+



$OH^\cdot$ -радикалы атакуют CH_2 -группы, расположенные рядом с карбоксильными, либо CH_2 -группы этиленовых мостиков ЭДТА. Дегградация ЭДТА под действием $OH^\cdot$ радикалов протекает через образование более слабых хелатирующих агентов

(этилендиаминтриацетата, этилендиаминдиацетата, нитрилотриацетата и др.); конечными продуктами реакции являются H_2O , CO_2 и NH_3 [7]. В результате высоких потерь ЭДТА метод становится экономически нецелесообразным из-за дороговизны даже при эффективности очистки выше 99,9 %.

Снижение расхода ЭДТА возможно за счет использования восстановителей: тиосульфат, цитрат и оксалат [8–10]. Относительно высокие значения ОВ-потенциалов позволяют им выполнять функцию «защитного барьера», препятствующего разрушению лиганда. Целью данной работы является изучение возможности снижения расхода ЭДТА при очистке сточных воды от сульфидов за счет применения различных составов, содержащих восстановители.

Раствор Fe-ЭДТА готовили из ЭДТА и железоаммонийных квасцов при соотношении Fe-ЭДТА=1:1, pH полученной смеси 2,3. В качестве восстановителей использовали тиосульфат с $E^0_{S_4O_6/2S_2O_3}=0,17V$, оксалат с $E^0_{2CO_2/C_2O_4}=0,49V$, цитрат с $E^0_{C_6H_5O_7/C_5H_4O_5+CO_2+H^+}=0,2V$, с $E^0_{Fe^{3+}-ЭДТА/Fe^{2+}-ЭДТА} = -0,14V$ [7]. Более высокие значения потенциалов перечисленных восстановителей делают их перспективными «защитниками» Fe-ЭДТА от свободно радикального окисления. К приготовленному раствору Fe-ЭДТА добавлялись соответствующие восстановители в виде натриевых солей при мольных соотношениях, Fe-ЭДТА: соль — 1:1; 1:0.8; 1:0.6; 1:0.4. В приготовленные

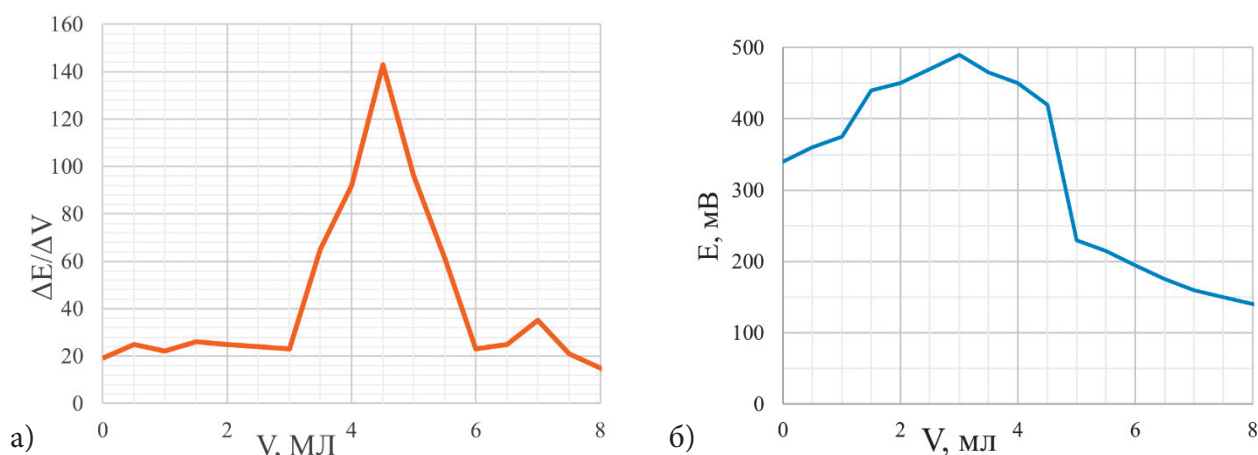


Рис. 1. Типичные кривые изменения потенциалов.
а) платинового электрода, б) сульфид селективного электрода

Таблица 1

Потери ЭДТА в % за 4 стадии

Соотношение	Na ₂ C ₂ O ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇
	Потери ЭДТА в %		
1:0.4	6,84	9,41	9,41
1:0.6	6,01	4,68	6,84
1:0.8	7,68	3,41	3,42
1:1	5,56	8,56	5,12
без реагента	13,68		

таким образом растворы, дозировался раствор сульфида натрия (0,1н). Контроль над процессом очистки проводился потенциометрическим методом (Эксперт-001), с платиновым и сульфид-селективными электродами. Типичные кривые изменения потенциалов представлены на рис. 1.

С целью повторного использования, комплекс продували воздухом в течении часа до стабилизации показаний платинового электрода. Процесс повторяли 4 раза, до pH раствора < 9,3. При большем значении pH происходит необратимый гидролиз железа. Содержание ЭДТА определяли после каждой «продувки» с помощью стандартной методики [11]. Конечные данные по потерям представлены в табл. 1 и рис. 2.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что все используемые восстановители снижают потери ЭДТА в процессах очистки

от сульфид-иона. Однако, если при использовании оксалата потери мало засвистят от соотношения компонентов в смеси и составляют в среднем 6–7 %. То в случае использования тиосульфата и цитрата потери зависят от соотношения компонентов и снижаются с 1:0.4 до 1:0.8: от 9,4 до 3,4 %, но увеличиваются при соотношении 1:1. При оптимальном соотношении компонентов потери ЭДТА снижаются более, чем в два раза. По нашему мнению, снижение потерь ЭДТА при использовании оксалата обусловлено большой разницей в ОВ потенциалах, обеспечивающего снижение расхода при любых соотношениях. В случае использования тиосульфата или цитрата, снижение потерь в значительной степени связано с количеством реагента (при меньших значениях разницы потенциалов). При соотношениях компонентов 1:1 возможно протекание побочных реакций,

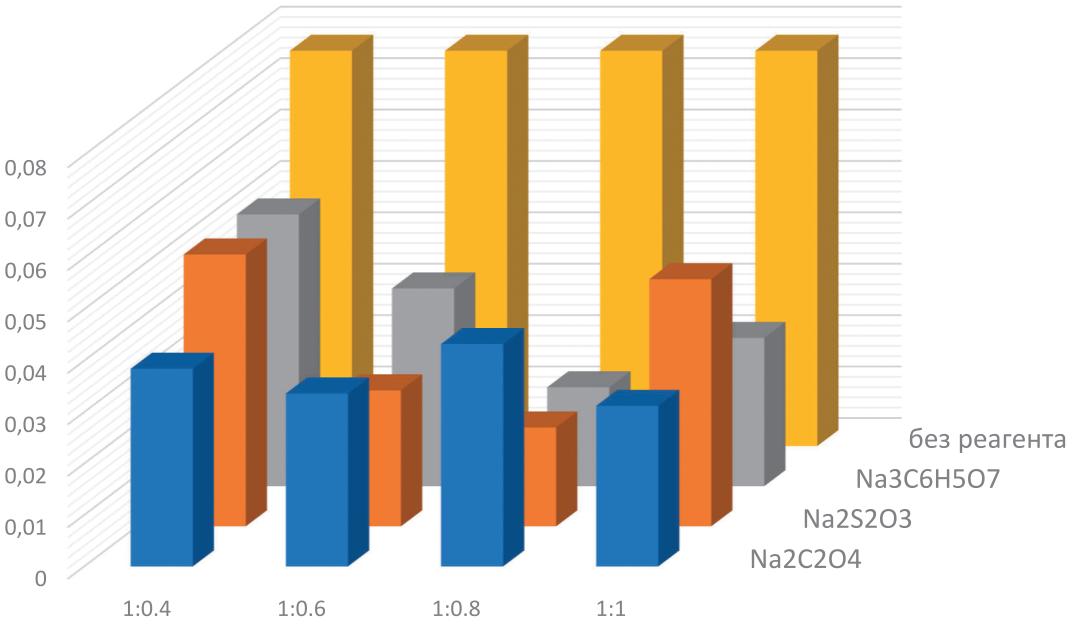


Рис. 2. Потери ЭДТА в г/г получаемой серы

в частности, образования комплексных соединений с трехвалентным железом.

С учетом стоимости ЭДТА (более 300 р/кг) и ее доступности на отечественном рынке,

использование в композиции тиосульфата, оксалата и цитрата выглядит обоснованным и экономически оправданным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шагиева Д. Р., Храмов Ю. В. Оценка экологического воздействия серохранилищ // Вестник Казанского технологического университета №9: Сб. науч. тр. Казань, 2015. С. 269–271.
2. Гайдин А. М. Сероводород в подземных водах и борьба с ним. Обзорная информация «Сера и серная промышленность». М.: НИИТЭХИМ, 1985. 45 с.
3. Копылов А. Ю., Насретдинов Р. Г., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф. Современные жидкофазные методы сероочистки газового сырья // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология: Сб. науч. тр. Казань, 2010.
4. Фахриев А. М., Кашеваров Л. А., Вильданов А. Ф. Опытнo-промышленные испытания нового процесса окислительной очистки углеводородных газов от сероводорода // В сб. «Совершенствование процессов газофракционирования и сероочистки углеводородного сырья» Тезисы докладов III Всесоюзного семинара. Казань, 14–16 сентября 1983 г. М.: ЦНИИЭНефтехим. С. 53–56.
5. D. Chen, A. E. Martell and D. McManus, Can. J. Chem., 73 (1995) 264.
6. D. Chen, R. J. Motekaitis, A. E. Martell and D. McManus, Ibid., 71 (1993) 1524
7. Егiazаров Ю. Г., Потапова Л. Л., Радкевич В. З., Солдатов В. С., Шункевич А. А., Черчес Б. Х. Новые каталитические системы на основе волокнистых ионитов // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 417–431.
8. Pat. 4622212 USA, 1986.
9. Pat. 4388239 USA, 1983.
10. Pat. 4518576 USA, 1985.
11. Иванов В. М., Рудометкина Т. Ф. Применение этилендиаминтетраацетата натрия в химическом анализе. Москва, 2019. С. 67.

DOI: 10.25558/VOSTNII.2025.96.18.008

UDC 620.197.3

© N. N. Styagov, B. N. Driker, Yu. A. Gorbatenko, 2025

N. N. STYAGOV

Assistant Professor at the department
USFEU, Ekaterinburg
e-mail: nstyagov@gmail.com

B. N. DRIKER

Doctor of Engineering Sciences, Professor.
Professor of Department
USFEU, Ekaterinburg
e-mail: bndriker70191@mail.ru

Yu. A. GORBATENKO

Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor
Head of Department
USFEU, Ekaterinburg
e-mail: gorbatenkoyua@m.usfeu.ru

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF USING A MONONUCLEAR EDTA COMPLEX WITH Fe^{3+} FOR PURIFICATION FROM SULFIDE IONS

The article is devoted to the study of the process of neutralization of sulfide ions using Fe-EDTA complexonate. A solution of sodium sulfide was used as the source of the sulfide ion. The sulfide ion is neutralized with 99 % efficiency, however, during the regeneration of the complex, a valuable component, EDTA, is lost. The introduction of reducing agents such as oxalate, citrate and thiosulfate into the solution reduces EDTA losses by 2 or more times.

Keywords: FE-EDTA, HYDROGEN SULFIDE, RECOVERY AGENTS.

REFERENCES

1. Shagieva D. R., Khramov Yu.V. Assessment of the environmental impact of gray storages // Bulletin of Kazan Technological University No. 9: Collection of scientific papers Kazan, 2015. P. 269–271. [In Russ.].
2. Gaidin A. M. Hydrogen sulfide in groundwater and its control. Overview of «Sulfur and the sulfur industry». Moscow: NIITEHIM, 1985. 45 p. [In Russ.].
3. Kopylov A. Yu., Nasretdinov R. G., Mazgarov A.M., Vildanov A. F. Modern liquid-phase methods of desulfurization of gas raw materials // News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology: Collection of scientific papers Kazan, 2010. [In Russ.].
4. Fakhriev A.M., Kashevarov L. A., Vildanov A. F. Pilot tests of a new process of oxidative purification of hydrocarbon gases from hydrogen sulfide // In the sat. «Improving the processes of gas fractionation and desulfurization of hydrocarbon raw materials». Abstracts of the III All-Union Seminar. Kazan, September 14–16, 1983. Moscow: Tsniieneftekhim. P. 53–56. [In Russ.].
5. D. Chen, A. E. Martell and D. McManus, Can. J. Chem., 73 (1995) 264.
6. D. Chen, R. J. Motekaitis, A. E. Martell and D. McManus, Ibid., 71 (1993) 1524
7. Egiazarov Yu. G., Potapova L. L., Radkevich V. Z., Soldatov V. S., Shunkevich A. A., Cherches B. H. New catalytic systems based on fibrous ionites // Chemistry in the interests of sustainable development. 2001. T. 9. C. 417–431. [In Russ.].
8. Pat. 4622212 USA, 1986.
9. Pat. 4388239 USA, 1983.
10. Pat. 4518576 USA, 1985.
11. Ivanov V. M., Rudometkina T. F. Application of sodium ethylenediaminetetraacetate in chemical analysis. Moscow, 2019. p. 67. [In Russ.].