



УКРАЇНА

(19) UA  
(51) МПК

(11) 103687

(13) U

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/34 (2006.01)

C02F 3/34 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2015 06324**

(22) Дата подання заявки: **26.06.2015**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **25.12.2015**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **25.12.2015, Бюл.№ 24**

(72) Винахідник(и):

**Черниш Єлізавета Юріївна (UA),  
Пляцук Леонід Дмитрович (UA),  
Яхненко Олена Миколаївна (UA)**

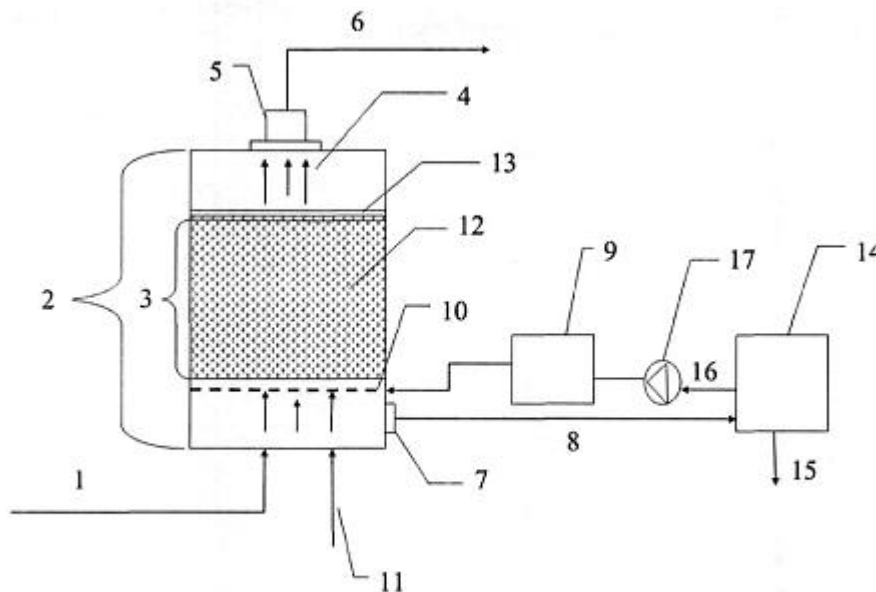
(73) Власник(и):

**СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,  
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми,  
40007 (UA)**

## (54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ СПЛУК СІРКИ ІЗ ПОТОКУ ГАЗІВ

(57) Реферат:

Спосіб видалення сполук сірки із потоку газів включає контактування потоку газів з водним розчином із розчиненням сполук сірки в ньому, окислення сульфідокислюючими бактеріями сульфідів, в присутності кисню в реакторі, в якому сульфід окислюється до елементарної сірки, відокремлення елементарної сірки від водного розчину з наступною рециркуляцією останнього на стадію контактування з потоком газів, причому в процесі окислення сульфідів для розвитку сульфідокислюючих бактерій використовують гранули як гранульований мінеральний носій, виготовлений на основі фосфогіпсу, що містить необхідні макро- і мікроелементи, рН газозводного потоку протягом всього процесу підтримують на рівні між 4,0 і 6,5, при цьому після відокремлення елементарної сірки забезпечують її утримання на літр водного розчину на рівні 75-150 грам.



Фіг.

UA 103687 U



Корисна модель, що заявляється, належить до способу видалення сполук сірки з потоку газів, зокрема з біогазу, в якому газ орошається водним розчином та у вигляді газо-водного потоку піддається очищенню від сполук сірки з утворенням елементарної сірки.

5 Присутність сполук сірки в газових потоках є екологічно небезпечним через їх токсичність. Зокрема, сірководень ( $H_2S$ ) є отруйною сполукою, що часто присутня в газових потоках, особливо у біогазі, що утворюється в процесі анаеробного збродження органічних відходів. Двоокис сірки є ще однією отруйною сполукою, яка присутня в газових викидах, які утворюються при спалюванні горючого викопного палива. Перш ніж застосовувати біогаз в енергетичних цілях необхідно його очистити від домішок, насамперед сірководню. Крім того, газові викиди підприємств містять різні сполуки сірки та повинні бути очищені, перш ніж їх можна буде випустити в атмосферу. При цьому залишається актуальним зменшення техногенного навантаження на довкілля від відходів хімічної промисловості.

10 Відомий спосіб біологічного видалення сульфідів, за яким очищення газу відбувається після промивки водною промивною рідиною і обробкою промивної рідини сульфідокислюючими бактеріями у присутності акцептора електронів і очищення промивної рідини для її повторного використання. Очищення та бактеріальна обробка проводиться у тому ж реакторі і нітрат використовують як акцептора електронів. Спосіб зокрема використовується для десульфурізації природного газу при високому тиску [пат. Європейський № EP 0845288 A1, МПК В01D 53/48, С12S 5/00, С10L 3/10, В01D 53/84, 1996]. При цьому для окислення сульфідів до елементарної сірки додають стехіометричну кількість нітрату, тобто приблизно 0,4 моль нітрату на моль  $H_2S$ , що можливо сприяє незначному окисленню сірководню до сульфату, тобто 0,4-0,9, особливо 0,4-0,6 моль нітрату на моль  $H_2S$ . Нітрат може бути доданий у вигляді твердої солі, але переважно його додають у вигляді концентрованого розчину, наприклад, нітрат калію або суміш солі нітрату і азотної кислоти. Елементарну сірку частково видаляють із обробленої рідини таким чином, що залишковий рівень сірки 0,1-5 мас. %, а питома провідність промивної рідини становить від 30 до 100 мСм/см. У процесі способу використовують нейтрофільні сульфідокислюючі бактерії. Відповідно система працює при значеннях рН промивної рідини, що знаходяться у межах між 7 та 9 одиниць. При цьому потік природного газу подається під тиском щонайменше 50 бар.

30 Основним недоліком способу, що зазначався, є робота системи у алкофільному режимі, тобто при нейтральних та лужних значеннях рН, що обмежує його застосування тільки для природного газу з низьким вмістом сірководню (до 100 ppmv). Окислення сульфідів необхідно контролювати таким чином, щоб основним продуктом була сірка, що отримується замість сульфату. Швидкість виробництва сульфату можна зменшити шляхом регулювання концентрації кисню. Для того, щоб збільшити швидкість окислення сульфідів концентрація кисню повинна бути високою. Але це збільшує витрати кисню на аерацію систему. До того ж з підвищенням вмісту у газовому потоці сполук сірки регулювання подачі кисню стає більш складним і неминуче відбувається утворення сульфату, який потрібно додатково нейтралізувати. Адаже нейтрофільні сульфідокислюючі бактерії знижують свою метаболічну активність, їх ріст пригнічується при зниженні значень рН, що впливає на ступінь видалення сполук сірки із газового потоку. Крім того використовується система для подачі газового потоку під високим тиском, що збільшує економічні витрати при експлуатації устаткування.

45 Найближчим до корисної моделі, що заявляється, є спосіб видалення сполук сірки з потоку газів, що включає контактування потоку газів з водним розчином, в якому розчинені сполуки сірки, окислення сульфідокислюючими бактеріями водного розчину, що містить сульфід, в присутності кисню в реакторі, в якому сульфід окислюють до елементарної сірки, відокремлення елементарної сірки від водного розчину і рециркуляція водного розчину на стадію, де він контактує з потоком газів. При цьому концентрацію буферних сполук, таких як карбонат і/або бікарбонат, та/або фосфат у водному розчині регулюють до значення між 20 і 2000 мек/л, рН водного розчину між 6 і 9 протягом всього процесу, при цьому забезпечують утримання 0,1-50 г елементарної сірки на літр водного розчину після відділення елементарної сірки [пат. України на винахід № 27039, В01D 53/14, В01D 53/34; С02F 3/34, 2000]. Після контактування потоків газів, що містять двоокис сірки з водним розчином і перед обробкою водного розчину сульфідокислюючими бактеріями введена додаткова стадія впливу на водний розчин, що містить сполуки сірки, для відновлення сполук сірки до сульфідів. При цьому відновлення здійснюють з використанням бактерій, які відновлюють сполуки сірки. Крім того, концентрацію буферних сполук, які включають карбонат і/або бікарбонат, регулюють до значень між 200 і 1200 мек/л, а рН водного розчину регулюють між 8-9.

60 Відомий спосіб видалення сполук сірки із біогазу реалізується наступним чином. Біогаз, забруднений  $H_2S$ , вводиться в скруббер через днище і обробляється промивної рідиною.

Очищений газ покидає скруббер через верх. Промивна рідина, забруднена сульфідом, залишає скруббер через днище і вводиться в окислювальний реактор, де сульфід перетворюється в сірку бактеріями, присутніми в реакторі, і киснем. Кисень в окислювальний реактор подається вентилятором. Використане повітря обробляється в фільтрі через його сморід. Оброблене повітря може бути випущеним. В результаті сірку одержують у вигляді сірчаного шламу, частина якого зливається. Сірка з цього шламу може бути висушена і утилізувати. Відведений водний розчин рециркулюється стільки, наскільки це можливо, для економії поживних і лужних властивостей. При необхідності в потік промивної рідини додається луг.

Основним недоліком прототипу є відведення значної частини культури сульфідокислюючих бактерій з промивною водою, що знижує ефективність очищення зі збільшенням контактного часу. Крім того, при збільшенні концентрації сірководню понад 150 ppmv та концентрації сульфідів більше 5 мг/л відбувається зниження ефективності роботи системи щодо видалення сполук сірки. Внаслідок процесу інтоксикації та не спроможності переробки більших концентрацій сульфідів зазначеними у відомому винаході видами сульфідокислюючих бактерій, обмежує можливість застосування цього винаходу. Крім того, рекомендовані параметри роботи біофільтра не зовсім коректні, вибраний діапазон рН 6,0-9,0 для розвитку бактерій ближчий до нейтрального та лужного, але більшість видів сульфідокислюючих бактерій належать до *Thiobacillus* sp., що розвиваються в кислотному середовищі. Крім того, в процесі автоселекції може формуватися ацидофільна асоціація мікроорганізмів. Цьому сприяють біохімічні реакції, що відбуваються в окислювальному реакторі, коли частково трансформується сульфід в сірчану кислоту. Крім того, необхідно підводити додаткові поживні речовини для стабілізації розвитку мікроорганізмів.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалення відомого способу обробки відходів для видалення високих концентрацій сполук сірки з газів різного походження з використанням гранульованого завантаження на основі фосфогіпсових відходів в середовищі із значеннями рН в діапазоні 4,0-6,5, тобто в ацидофільному режимі. Це дозволить не тільки збільшити ступінь очищення газів з високим вмістом сполук сірки (понад 10 % від загального об'єму газу), але й збільшити вихід елементарної сірки. Крім того не потрібно додатково у водний розчин водити буферні сполуки для регулювання значень рН в лужний бік, що зменшує економічні витрати.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі видалення сполук сірки з потоку газів, що включає контактування потоку газів з водним розчином із розчиненням сполук сірки в ньому, окислення сульфідокислюючими бактеріями сульфідів, в присутності кисню в реакторі, в якому сульфід окислюють до елементарної сірки, відокремлення елементарної сірки від водного розчину і рециркуляцію водного розчину на стадію контактування з потоком газів, згідно із корисною моделлю, в процесі окислення сульфідів для розвитку сульфідокислюючих бактерій використовують гранули як гранульований мінеральний носій, виготовлений на основі фосфогіпсу, який містить необхідні макро- і мікроелементи, рН газо-водного потоку протягом всього процесу підтримують між 4,0 і 6,5, при цьому після відокремлення елементарної сірки забезпечують її утримання на літр водного розчину на рівні 75-150 грамів.

На практиці, при високих концентраціях сполук сірки в газових потоках, зокрема сірководню, в процесі біологічного окислення сульфідів газо-водного потоку або водного розчину спостерігається перехід значень рН з нейтральної у кислотну область. Тому визначений діапазон рН є оптимальним для розвитку ацидофільних груп мікроорганізмів і відповідно конверсії сполук сірки. При цьому в процесі окислення сульфідів до елементарної сірки для його інтенсифікації використовують іммобілізовані на гранульованому мінеральному носії із фосфогіпсу ацидофільну асоціацію видів тіобацил - *Thiobacillus thiooxidans* та *Thiobacillus ferrooxidans* при рН 4,5-5,0. Процес обробки виконують в мезофільному (природно-біологічному) режимі, тобто протягом всього процесу підтримують температуру на рівні 20-45 °С, коли активність вищезазначених тіобацил є найвищою. Крім того, як реактор, в якому здійснюють весь технологічний процес використовують аеробний біофільтр, що виготовлений у вигляді колони із полімерного матеріалу, розділеної на секції, де відбувається контактування потоку газів з водним розчином до утворення газо-водного потоку та окислення в ньому розчинних сполук сірки, а саме сульфідів сульфідокислюючими бактеріями роду тіобацил, які іммобілізовані на гранульованому мінеральному носії із фосфогіпсу. У запропонованому технічному рішенні в якості гранульованого завантаження аеробного біофільтра використовують фосфогіпсові відходи, які є додатковим джерелом сполук сірки у малорозчинній формі та корисних макро- і мікроелементів. Фосфогіпс вносять до малорозчинних мінеральних відходів хімічної промисловості IV класу небезпеки, що є малонебезпечними. Відходи даного

класу небезпеки не містять високотоксичних речовин, які можуть зашкодити нормальному функціонуванню угруповання мікроорганізмів в біофільтрі і навпаки стимулюють їх.

Використання як завантаження біофільтра фосфогіпсу у процесі видалення сполук сірки із газів має суттєві переваги. Так, фосфогіпс є джерелом кальцію, фосфору, сірки і біофільних мікроелементів, які необхідні для росту і розвитку сульфідокислюючих мікроорганізмів, а отже підвищує їх метаболічну активність в процесі конверсії сульфідів в елементарну сірку.

Використання мінерального завантаження на основі фосфогіпсових відходів як носія для іммобілізації тіобацил у просторі біофільтра має значні переваги. Між зовнішнім середовищем і клітиною в результаті іммобілізації останньої знаходиться шар матеріалу носія - фосфогіпсовими гранулами, і обмін речовин клітина-середовище здійснюється через цей шар, де відбувається дифузійно-контрольований транспорт поживних речовин і відведення метаболітів. У запропонованому способі властивості носія (наприклад, його пористість, заряд, гідрофільність) і його хімічний склад може значною мірою позначатися на роботі іммобілізації тіобацил і на рівні реалізації потенційних можливостей мікроорганізмів. Бактеріальний матрикс міцно зв'язується з матрицею носія, що сприяє мінімізації вивітанню активної маси сульфідокислюючих бактерій з біофільтра в процесі промивки завантаження і видалення з її поверхні елементарної сірки.

Фосфогіпс з модифікованою поверхнею характеризуються низькою пористістю, що сприяє зменшенню процесу адсорбції всередину гранул продуктів життєдіяльності мікроорганізмів (елементарної сірки). На поверхні гранул утворюється стійка біоплівка, в якій представлені сульфідокислюючі бактерії *Thiobacillus* sp. При цьому бактеріальний матрикс проникає через тонкі пори (порівнянні з розмірами клітин) вглиб гранул, клітини піддають ферментній трансформації, частина мінеральних компонентів "зростаються" з ними, утворюючи внутрішній "біоактивний прошарок". При цьому сірка була виявлена на поверхні гранул і легко піддавалася видаленню та відсутня необхідність підведення додаткових поживних речовин у водний розчин.

Утворюється внутрішній біоактивний прошарок в матриці фосфогіпсу при його взаємодії з клітиною, що пов'язано зі зміщенням рівноваги в бік пропорційного розчинення частини  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в комплексі клітина-фермент-субстрат, що в свою чергу пов'язано з поглинанням одного іонів кальцію і з утворенням іонних пар ( $\text{CaSO}_4$ ). При іммобілізації мікроорганізмів надлишковий позитивний заряд матриці компенсується за рахунок приєднання негативно заряджених мікробних клітин, які частково використовують мінеральні компоненти гранульованої завантаження як субстрат. Відповідно відбувається транспорт поживних речовин всередину клітини сульфідокислюючих бактерій, що сприяє більш стабільній роботі системи з рівномірним розподілом тіобацил по поверхні гранульованого завантаження з формуванням біоплівки, а також, що є надзвичайно важливим, формується в внутрішній прошарок бактеріального матриксу.

Крім того, фосфогіпсові відходи хімічної промисловості мають дешеву сировинну базу та широку розповсюдженість. При цьому відбувається зниження антропогенного навантаження від об'єктів складування неорганічних малорозчинних відходів хімічної промисловості. У процесі виробничої діяльності хімічних підприємств на ряду з основними продуктами відбувається утворення величезної кількості побічних продуктів. На сьогоднішній день найбільш поширеною концентрованою вторинною промисловою сировиною є багатотоннажні фосфогіпсові відходи. Однак відсоток утилізації фосфогіпсу в Україні залишається дуже низьким (не більше 10 %). Відповідно його відвали займають значні площі та безпосередньо контактують з навколишнім середовищем, що спричиняє значні масштаби забруднення.

Обробку виконують у мезофільному (природно-біологічному) режимі, тобто протягом всього процесу підтримують температуру на рівні 20-45 °C. Використання мезофільного режиму у процесі видалення сполук сірки із газових потоків у взаємодії з відомою загальною ознакою, що включає контактування потоку газів з водним розчином, в якому розчинені сполуки сірки, окислення сульфідокислюючими бактеріями водного розчину, що містить сульфід, в присутності кисню в аеробному біофільтрі, суттєво знижує витрати енергії на обробку.

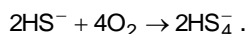
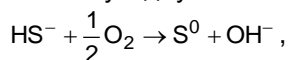
Крім того, хемотрофні тіобацили (*T. thiooxidans*) можуть використовувати  $\text{CO}_2$  як джерела вуглецю і хімічну енергію з окислення відновлених неорганічних сполук, таких як  $\text{H}_2\text{S}$ . Відповідно в процесі видалення сірководню, що знаходиться у розчиненій формі сульфідів, відбувається утилізація вуглекислого газу. Це дозволить комплексно підійти до процесу збагачення біогазу до біометану.

Таким чином, використання способу, що заявляється, у сукупності з усіма суттєвими ознаками, включаючи відмінні, дозволяє здійснювати обробку різних за походженням газів з підвищеним вмістом сполук сірки з високим ступенем конверсії їх в елементарну сірку, при цьому дозволяє збільшити вихід елементарної сірки від 75 до 150 г на літр водного розчину

після відділення елементарної сірки і її висушування, та здійснити комплексне очищення газової фази, зокрема біогазу до біометану. При цьому сульфату утворюються не більше 0,2 % від маси сульфідів, що піддається окисленню. Крім того відбувається зниження антропогенного навантаження від об'єктів складування мінеральних відходів хімічної промисловості.

5 На кресленні наведена технологічна схема здійснення способу. На ній зображено газовий потік (1), аеробний біофільтр, що виготовлений у вигляді колоші (2) із полімерного матеріалу і має секцію (3) та (4), і розташований в верхній частині штуцер (5), через який відводиться очищений газовий потік (6), отвір (7) у нижній частині для видалення сірки у вигляді суспензії жовтого кольору (8), систему зрошення, яка складається з накопичувальної ємкості (9) та перфорованих трубок (10), вентилятор (11), через який подається кисень, гранульований мінеральний носій із фосфогіпсу (12), полімерна пластина (13), на якій відбувається осадження вологи із газо-водного потоку, блок (14), в якому сірка (15) висушується і підлягає утилізації, крім того є водний розчин (16), що видалається за допомогою насоса (17).

15 Спосіб здійснюється таким чином, у відповідності до креслення. Газовий потік (1), забруднений сполуками сірки, вводиться в аеробний біофільтр, що виготовлений у вигляді колони (2) із полімерного матеріалу, через днище, де орошається трубопровідною водою через систему зрошення, яка складається з накопичувальної ємкості (9) та перфорованих трубок (10). Зволожений газовий потік, що є по суті газо-водним розчином, який насичений розчинним сульфідом, надходить до секції (3) колони (2), де сульфід перетворюється в сірку тіобацилами, які іммобілізовані на гранульованому мінеральному носії із фосфогіпсу (12) та в процесі їх метаболізму відбуваються наступні реакції:



25 Для аерації в аеробний біофільтр через вентилятор (11) подається кисень. рН газо-водного розчину в процесі видалення сульфідів підтримується у межах 4,0-6,5.

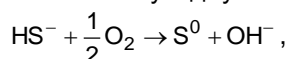
Зволожений очищений газо-водний потік проходить через перфоровану полімерну пластину (13), на якій відбувається осадження вологи, і надходить у секцію (4), з якої через штуцер (5), що розташований у верхній частини колони (2), відводиться очищений газовий потік (6). Відновлення елементарної сірки відбувається в процесі промивки трубопровідною водою колони (2) в напрямку протилежному подачі газового потоку (1). В результаті через отвір (7) у нижній частині колони (2) виділяють сірку у вигляді суспензії жовтого кольору (8). У блоці (14) сірка (15) з цієї суспензії висушується і підлягає утилізації. Видалений водний розчин (16) за допомогою насоса (17) перекачується в накопичувальну ємність (9) системи зрошення.

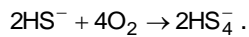
30 Встановлено, що найбільш інтенсивний ріст бактерій видів *T. thiooxidans*, *T. ferrooxidans*, що використовуються як інокулянт, і максимальне нагромадження елементарної сірки (до 150 г сірки на 1 літр водного розчину) на поверхні гранульованого завантаження із фосфогіпсу відбувається при рН 4,5-5,0. Головним чином, кислотні значення рН сприятимуть активному розвитку цих видів ацидофільних тіобацил, що є дуже важливим при обробці газів з високим вмістом сполук сірки (понад 10 % від загального об'єму), коли відбувається перехід надлишкового сульфідів у сірчану кислоту в газо-водному потоці.

40 Описаний спосіб може бути використаний для очищення будь-яких виробничих газів, при умові, що температура газів не занадто висока для біологічної активності, тобто знаходиться в межах від 20 до 45 °С. Спосіб відповідно до корисної моделі забезпечує очищення газових потоків із високим вмістом сполук сірки, зокрема в біогазі сірководню (понад 10 % від об'єму газу). Відповідно вихід елементарної сірки збільшується у порівнянні з прототипом у 3-7 рази та досягає значень 75-150 г сірки на 1 літр водного розчину.

#### Приклад

50 Спосіб здійснюється таким чином, у відповідності до креслення Фіг. 1. Біогаз (1), забруднений  $\text{H}_2\text{S}$ , вводиться в аеробний біофільтр, що виготовлений у вигляді колони (2) із полімерного матеріалу та має такі розміри (діаметр x висота): 0,5 x 2,5 м. При цьому біогаз попадає в колону (2) через днище, де орошається трубопровідною водою через систему зрошення, яка складається з накопичувальної ємкості (9) та перфорованих трубок (10). Зволожений газовий потік, що є по суті газо-водним розчином, який насичений розчинним сульфідом, надходить до секції (3) колони (2), де сульфід перетворюється в сірку тіобацилами, які іммобілізовані на гранульованому мінеральному носії із фосфогіпсу (12) та в процесі їх метаболізму відбуваються наступні реакції:





При цьому колони (2) містить близько  $5 \text{ м}^3$  носія, виготовленого із фосфогіпсових гранул, з площею поверхні близько  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Для аерації в аеробний біофільтр через вентилятор (11) подається кисень. рН газо-водного розчину в процесі видалення сульфідів підтримується у межах 4,0-6,5.

Зволожений очищений газо-водний потік проходить через перфоровану полімерну пластину (13), на якій відбувається осадження вологи і надходить у секцію (4), з якої через штуцер (5), що розташований у верхній частини колони (2), відводиться очищений газовий потік (6). Відновлення елементарної сірки відбувається в процесі промивки трубопроводною водою колони (2) в напрямку протилежному подачі газового потоку (1). В результаті через отвір (7) у нижній частині колони (2) виділяють сірку у вигляді суспензії жовтого кольору (8). У блоці (14) сірка (15) з цієї суспензії висушується і підлягає утилізації. Після відділення елементарної сірки забезпечується вміст 75-150 г сірки на літр водного розчину.

Видалений водний розчин (16) за допомогою насоса (17) перекачується в накопичувальну ємність (9) системи зрошення.

При цьому в якості мінерального завантаження аеробного біофільтра використовується гранули із фосфогіпсу: діаметр гранул 4-5 мм, вологість 10 %. Фізичні властивості гранул описані в таблиці 1.

Гранули із фосфогіпсу містять:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -94,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -5,5, водорозчинних фтористих сполук у перерахунку на фтор - 0,5.

Таблиця 1

## Фізичні властивості гранульованого фосфогіпсу

Параметри	Значення
Питома площа поверхні ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	215-325
Питомий обсяг пор ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	0,20-0,35
Щільність ( $\text{кг}/\text{м}^3$ )	635-789
рН (5 % водний розчин)	4,0-5,0
Вологість, %	10-15
Середній розмір часток (мм)	4-5

Склад біогазу, що піддається очищенню від сірководню представлений в таблиці 2.

Таблиця 2

## Співвідношення основних компонентів біогазу

Компоненти біогазу	Об'ємна частка, %
Метан	45,1±2,05
Діоксид вуглецю	27,9±6,37
Сірководень	19,3±5,21
Аміак	3,7±3,07

25

Варіації значень рН (4,0-6,5) спричинила до змін у метаболізмі *Thiobacillus* sp., відповідно, до зміни динаміки нарощування біомаси бактеріями, а також ступеня видалення  $\text{H}_2\text{S}$ . Ступінь видалення  $\text{H}_2\text{S}$  збільшувався в інтервалі значень рН від 4,0 од. до 5,0 од., а при підвищенні рН до 6,5 од. склало тільки 67,20 % на 10 добу (рис. 1). При цьому максимальний ступінь видалення  $\text{H}_2\text{S}$  становив 98,22 % при рН = 5,0 од. і часі контакту 10 годин, а ріст бактерій досяг  $3,7 \cdot 10^{10}$  КУО/г. При цьому спостерігалось зниження концентрації  $\text{CO}_2$  на 85,35 % від початкового значення.

30

Отже, було визначено, що оптимальним для розвитку ацидофільної асоціації видів тиобацил є значення рН у межах від 4,5 од. до 5,0 од.

35

Фіг. 2 - Залежність ступеня видалення сірководню від часу контакту біогазу з бактеріями, які іммобілізовані на завантаженні-підживленні із фосфогіпсу: 1-рН = 6,5; 2-рН = 6,0; 3-рН = 5,5; 4-рН = 5,0; 5-рН = 4,5; 6-рН = 4,0.

Вплив значення рН та тривалості процесу промивки трубопроводною водою колони (2) на процес утворення елементарної сірки представлено на рис. 2.

Фіг. 3 - Інтенсивність утворення елементарної сірки при значенні рН: 1-4,5.; 2-5,0 од.  
Основні характеристики процесу очищення біогазу наведені у таблиці 3.

Таблиця 3

Основні характеристики процесу видалення сульфідів із газового потоку

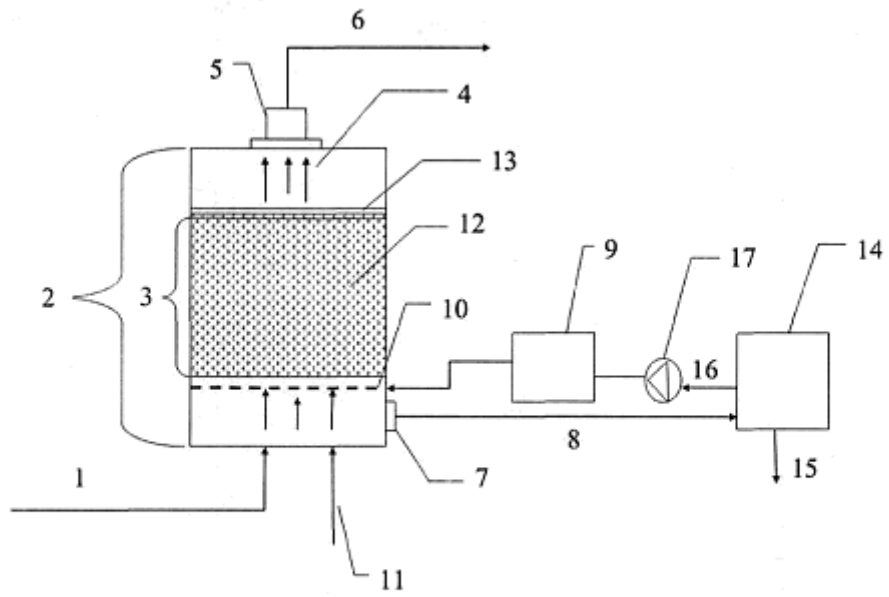
Параметр	Значення
Швидкість потоку вхідного	225 м <sup>3</sup> /год.
Концентрація сульфідів	58 мг/л
Концентрація сірки	10 %
Значення рН	5,0 од.
Швидкість потоку вихідного	45 м <sup>3</sup> /год.

- 5 Таким чином, спосіб, що заявляється, при його використанні у виробництві дозволяє збільшити вихід елементарної сірки до 150 грамів на літр водного розчину та високоякісно очищувати газові потоки з високим вмістом сполук сірки, зокрема сірководню (понад 10 % від загального об'єму газу). При цьому відбувається утилізація фосфогіпсу, що сприятиме зменшенню техногенного навантаження на довкілля від місць накопичення та складування відходів хімічної промисловості.

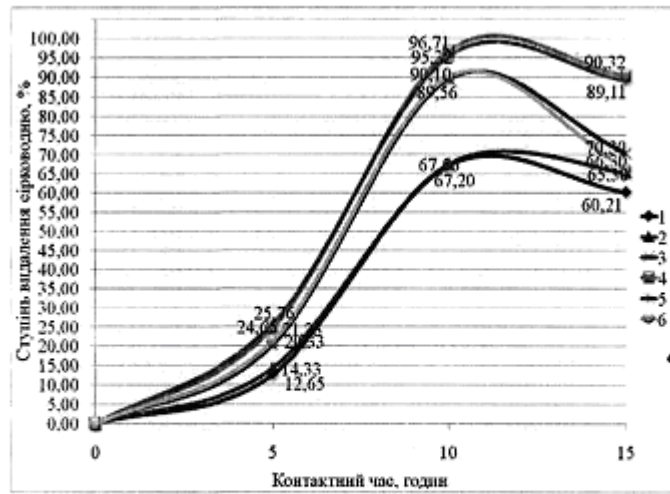
#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 15 1. Спосіб видалення сполук сірки із потоку газів, що включає контактування потоку газів з водним розчином із розчиненням сполук сірки в ньому, окислення сульфідокислюючими бактеріями сульфідів, в присутності кисню в реакторі, в якому сульфід окислюється до елементарної сірки, відокремлення елементарної сірки від водного розчину з наступною рециркуляцією останнього на стадію контактування з потоком газів, який **відрізняється** тим, що в процесі окислення сульфідів для розвитку сульфідокислюючих бактерій використовують гранули як гранульований мінеральний носій, виготовлений на основі фосфогіпсу, що містить необхідні макро- і мікроелементи, рН газо-водного потоку протягом всього процесу підтримують на рівні між 4,0 і 6,5, при цьому після відокремлення елементарної сірки забезпечують її утримання на літр водного розчину на рівні 75-150 грам.
- 20 2. Спосіб видалення сполук сірки з газів за п. 1, який **відрізняється** тим, що в процесі окислення сульфідів до елементарної сірки для інтенсифікації процесу використовують іммобілізовану на гранульованому мінеральному носії із фосфогіпсу ацидофільну асоціацію різних видів тіобацил - Thiobacillus ferrooxidans та Thiobacillus thiooxidans при рН 4,5-5,0.
- 25 3. Спосіб видалення сполук сірки з потоку газів за п. 1, який **відрізняється** тим, що протягом всього процесу підтримують температуру на рівні 20-45 °С.
- 30 4. Спосіб видалення сполук сірки з потоку газів за п. 1, який **відрізняється** тим, що як реактор, в якому здійснюють весь процес, використовують аеробний біофільтр, що виготовлений у вигляді колони із полімерного матеріалу, розділеної на секції, де відбувається контактування потоку газу з водним розчином до утворення газо-водного потоку та окислення в ньому розчинних сполук сірки, а саме сульфідів сульфідокислюючими бактеріями роду тіобацил, які
- 35 іммобілізовані на гранульованому мінеральному носії із фосфогіпсу.

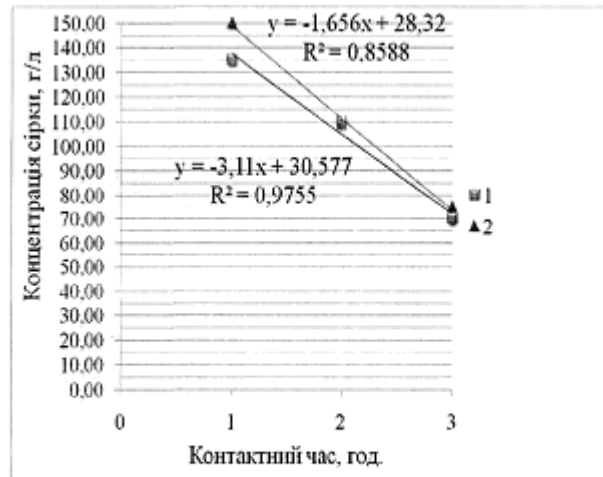




Фиг. 1



Фиг. 2



**Фіг. 3**

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеврун

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601