

## INSTALACJA DO USUWANIA SIARKOWODORU Z WÓD GEOTERMALNYCH

### STRESZCZENIE

Usuwanie z wód geotermalnych siarkowodoru i innych, niepożądanych składników gazowych jak np. Rn-222 prowadzi się metodami fizycznymi polegającymi na wymianie gazów w układach silnie zdyspergowanych. Znane są techniczne rozwiązania, w których rozpyla się wodę w strumieniu powietrza lub dozuje strumień sprężonego powietrza do oczyszczanej wody. Tworzenie zdyspergowanej fazy wodnej lub gazowej w drugiej fazie ciągłej ma na celu fizyczną separację lotnych związków z oczyszczanej wody i ich przechodzenie do powietrza odlotowego. Według pomysłu autorów sposób usuwania gazów z wody geotermalnej polega na fizycznej separacji fazy gazowej oraz utlenieniu siarkowodoru w układzie trójfazowym: stałe złożo reakcyjne – woda geotermalna – powietrze. Zasadę i efektywność oczyszczania wody zweryfikowano za pomocą instalacji modelowej. Projekt instalacji jest przedmiotem zastrzeżonego wzoru użytkowego (zgłoszenie W.125316 z dnia 08.07.2016).

### SŁOWA KLUCZOWE

Woda geotermalna, usuwanie siarkowodoru, aeracja, złożo Fe

\* \* \*

### WPROWADZENIE

Eksploracja wód termalnych, zawierających radon 222 i siarkowodor, wykorzystywanych w celach rekreacyjnych, wiąże się z koniecznością usuwania tych składników do poziomu dopuszczonego prawem (Dz.U. 2015). Użycie surowej wody geotermalnej ogranicza (opinia PZH) możliwości kąpielowe dzieci i kobiet w wieku prokreacyjnym. Opisane w literaturze lub zastrzeżone sposoby usuwania siarkowodoru i radonu 222 z wód podziem-

---

<sup>1</sup> Katedra Chemii i Korozji Metali, Wydział Odlewnictwa, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków.

<sup>2</sup> Pałac na Wodzie sp. z o.o., Staniszków 23, 58-500 Jelenia Góra.

nych polegają na rozpylaniu zanieczyszczonej wody w strumieniu powietrza lub mieszanii wody z powietrzem pod ciśnieniem (Cheng-Chang Lien 2014). Tworzenie zdyspergowanej fazy woda–powietrze ma na celu fizyczną separację lotnych związków i ich przechodzenie do fazy gazowej. Następnie powietrze odlotowe usuwa się, a w niektórych rozwiązaniach wodę dodatkowo przepuszcza się przez złożę katalityczne (Żarczyński i in. 2014). Rozwiązania techniczne zastrzeżone są patentami (PL 264801, US 3387431, US 2004/0144727). System proponowany przez autorów jest konstrukcyjnie prostszy od znanych i patentowanych rozwiązań. Może być wykorzystany do równoczesnego usuwania siarki(II) i radonu 222 z wody z użyciem złoża reakcyjnego z odpadowych wiórów stalowych, które łatwo można poddać regeneracji. Zasada działania reaktora została zweryfikowana na modelu laboratoryjnym, a konstrukcja reaktora będzie testowana na prototypowym reaktorze na odwiercie Staniszów ST-1. Odwiert Staniszów ST-1 wykonany w roku 2014 jest położony w gminie Podgórzyn powiat Jelenia Góra. Do głębokości 717,6 m jest odwiertem prostym, a poniżej do głębokości 1501 kierunkowym z odchyleniem 35°. W przedziale 0–200 m odwiert jest zabudowany kolumną rur fiberglass (GRE) o średnicy 168 mm, a w przedziale 200–1360 m rurą o średnicy 73 mm z filtrem szczelinowym. Woda geotermalna z odwiertu ST-1 jest kwalifikowana jako 0,05% woda słabo zmineralizowana swoista (wg kryteriów podanych Dz.U. 2006) o charakterze siarczanowo-wodorowęglanowo-sodowym; fluorkowa, siarczkowa, termalna [SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>-Na (F, H<sub>2</sub>S, T)]. Zawiera także siarkowodor w ilości do 2,5 mg/dm<sup>3</sup> i radon 222 w ilości do 174 Bq/dm<sup>3</sup>. pH wody, świeżo pobranej z odwiertu, wynosi 6,2. Zasoby eksploatacyjne ujęcia wynoszą 20,5 m<sup>3</sup>/h. Woda na wypływie posiada temperaturę 37,3°C. Statyczne zwierciadło wody po okresie pompowania ustala się na poziomie 16,7 m p.p.t.

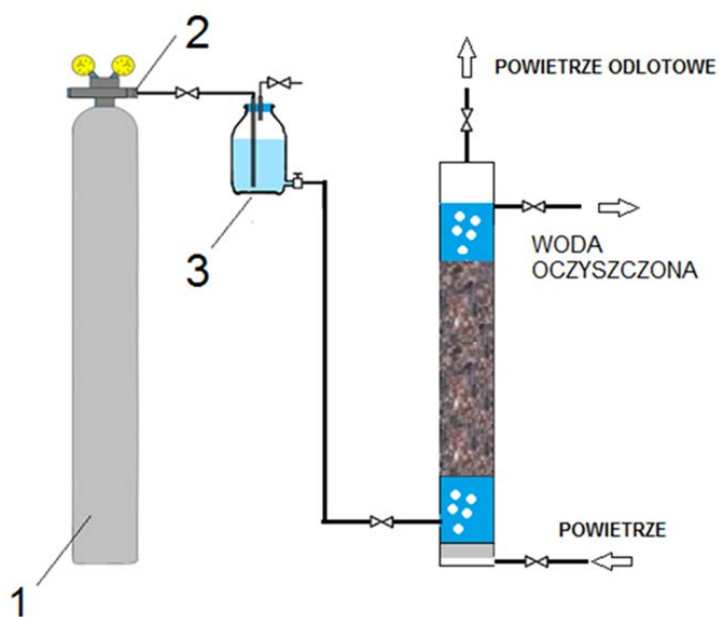
## 1. ZAŁOŻENIA METODYCZNE

Skonstruowano proste urządzenie modelowe (rys. 1), symulujące procesy zachodzące podczas pracy reaktora do oczyszczania wody, dla oceny efektywności usuwania siarkowodoru.

Do modelowania zjawisk zachodzących podczas usuwania siarkowodoru z wody geotermalnej przyjęto założenia dla reaktora laboratoryjnego i planowanej instalacji przemysłowej na odwiercie Staniszów ST-1 (tab. 1).

## 2. TEST EFEKTYWNOŚCI USUWANIA SIARKOWODORU

W celu przeprowadzenia badań modelowych przygotowano wodę, o podobnym stopniu mineralizacji jak woda z odwiertu ST-1 w Staniszowie, zawierającą chlorek sodu o stężeniu 0,5 g/dm<sup>3</sup> nasyconą mieszkanką gazową Ar + 1% v/v H<sub>2</sub>S. Woda ta o sumarycznym stężeniu specjacji siarki(II) 5,0±0,5 mg /dm<sup>3</sup> posiadała pH równe 5,5. Na kolumnę ze złożem ak-



Rys. 1. Schemat laboratoryjnego reaktora do usuwania siarkowodoru z wody nasyconej  $H_2S$   
 1 – butla z gazem zaw. Ar + 1%v/v  $H_2S$ , 2 – reduktor ciśnienia i system dozujący gaz, 3 – butla z wodą nasyconą  $H_2S$

Fig. 1. Scheme of the laboratory reactor for removing hydrogen sulphide from the water saturated with  $H_2S$   
 1 – gas cylinder cont. Ar + 1%v/v  $H_2S$ , 2 – pressure reducer and gas dosing system, 3 – bottle with water saturated with  $H_2S$

Tabela 1

Zestawienie parametrów pracy urządzeń do usuwania  $H_2S$

Table 1

Summary of  $H_2S$  removal equipment

Parametr	Reaktor wg wzoru użytkowego W.125316	Reaktor laboratoryjny
Ilość oczyszczanej wody [ $m^3/h$ ]	5,0	0,007
Stężenie $H_2S+HS^-+S^{2-}$ [ $mg/dm^3$ ]	1,7–2,5	5,0
Przepływ liniowy przez złożo [ $m/min$ ]	0,1	0,1
Złożo aktywne: wióry stalowe* [ $kg$ ]	ok. 100–300 $kg$	0,11 $kg$
Wymiary złoża $S \times h$ [ $cm^2 \times cm$ ]	7850 $\times$ 30 (do 100)	5,3 $\times$ 40
Średnica reaktora [ $cm$ ]	100	2,6
Ilość podawanego powietrza [ $m^3/h$ ]	15,0	0,02

\* Wióry stalowe o pow. wł. ok. 0,011  $m^2/g$ .

tywnym podawano wodę o temperaturze 21°C z liniową szybkością przepływu 0,1 m/min. Kolumnę stanowiła rura ze szkła organicznego o średnicy wewnętrznej 26 mm, w której umieszczono złożę reakcyjne (h = 38 cm) w postaci wiórów stalowych o masie 110 g i powierzchni ok. 1,3 m<sup>2</sup> (rys. 2). Do rury, od dołu, włączano powietrze przez spiek ze szkła borokrzemowego SIMAX, w ilości 3:1 v/v w stosunku do wody (rys. 3a). Następnie przez trójnik rozpoczęto dozowanie wody zawierającej siarkowodor. Po przejściu wody przez kolumnę (rys. 3b) oczyszczoną wodę odbierano w ilości 500 cm<sup>3</sup> do butelek z ciemnego szkła. Zgodnie z normą PN-82/C-04566/03 próbki wody były wstępnie stabilizowane roztworem 4M NaOH zawierającym wersenian dwusodowy (10g/dm<sup>3</sup>). Stosując stabilizator wszystkie formy siarki(II) czyli niezdysoncjowany H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> przeszły w postać siarczku sodu. Analizę prowadzono metodą tiomerkurymetryczną.



Rys. 2. Widok ogólny laboratoryjnego reaktora do usuwania siarkowodoru

Fig. 2. General view of the laboratory reactor for removing hydrogen sulphide

Próbki pobierano początkowo w odstępach 30 min, a następnie w dłuższych odstępach czasu. Pobrano 10 próbek numerowanych kolejnymi liczbami po czasie (min): 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 420.



*Rys. 3. Wlot powietrza i wody nasyconej  $H_2S$  do kolumny reakcyjnej (a), separacja wody oczyszczonej od odpadowego powietrza (b)*

*Fig. 3. Inlet of air and  $H_2S$  saturated water into the reaction column (a), separation of purified water from the waste air (b)*

### 3. WYNIKI POMIARÓW

Wyniki analiz sumarycznej zawartości specjacji siarki(II) jako jonów siarczkowych w wodzie nasyconej  $H_2S$  zestawiono w tabeli 2, a kinetykę procesu na rysunku 4.

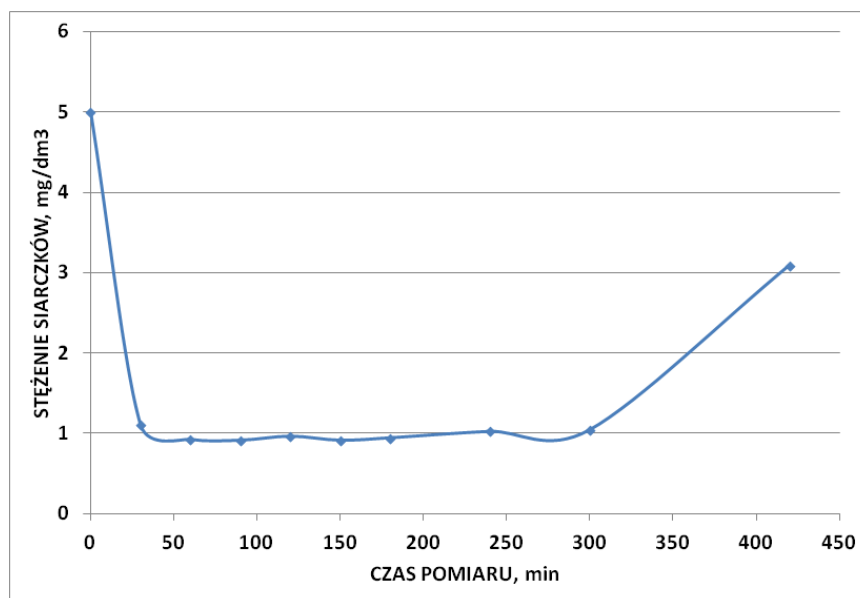
Tabela 2

Zawartość jonów siarczkowych w wodzie nasyconej  $H_2S$  przed i po oczyszczeniu

Table 2

The content of sulphides ions in water before and after purification

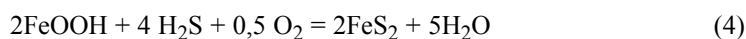
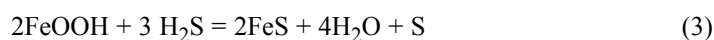
Oznaczenie próbki	Wynik oznaczenia specjacji S(II) [mg/dm <sup>3</sup> ]	Czas pobrania próbki [min]	Uwagi
1	5,00±0,50	0	Woda nasycona $H_2S$
2	1,10±0,11	30	Woda po oczyszczeniu
3	0,92±0,09	60	Woda po oczyszczeniu
4	0,91±0,09	90	Woda po oczyszczeniu
5	0,96±0,10	120	Woda po oczyszczeniu
6	0,91±0,09	150	Woda po oczyszczeniu
7	0,94±0,09	180	Woda po oczyszczeniu
8	1,02±0,10	240	Woda po oczyszczeniu
9	1,04±0,10	300	Woda po oczyszczeniu
10	3,09±0,31	420	Woda po oczyszczeniu



Rys. 4. Kinetyka wiązania specjacji siarki(II) jako jonów siarczkowych w złożu reakcyjnym

Fig. 4. Binding kinetics of sulphur(II) speciation as sulphides in the reaction bed

Z zestawienia wynika, że oznaczane sumarycznie jony siarczkowe i siarkowodor są dobrze wiązane na złożu aktywnym. W reakcji wiązania uczestniczy żelazo w formie metalicznej (wióry stalowe), jak i żelazo powierzchniowo utlenione. Zachodzące procesy można zapisać za pomocą reakcji:



Reakcja tworzenia hydroksotlenku nie blokuje reakcji wiązania siarkowodoru. W przypadku tworzenia się makinawitu FeS (3) możliwa jest reakcja redox (5) z utworzeniem hydroksotlenku, który ponownie posiada zdolność wiązania siarkowodoru.



Reakcję (5) w powiązaniu z reakcją (3) można uznać za autokatalityczny proces utleniania siarkowodoru.

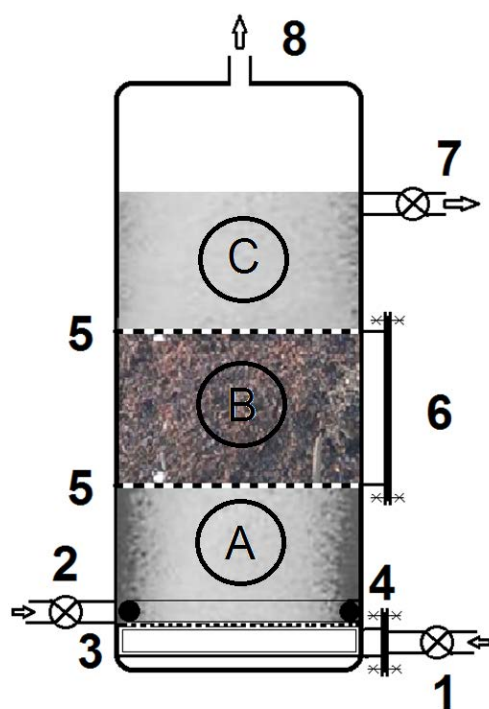
Uproszczony mechanizm procesu wiązania siarkowodoru przedstawiono w postaci reakcji chemicznych 1–5. W istocie rzeczywisty mechanizm procesów w układzie Fe/H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S jest dużo bardziej skomplikowany, składa się z reakcji elektrochemicznych zachodzących z tworzeniem się produktów pośrednich (Banaś 2007; Rickard 2007).

W ciągu testu trwającego 7 h przez ok. 5 godzin złożo wiązało siarkowodor z efektywnością około 80%. Po tym czasie aktywność złoża spadała i zdolność wiązania siarki(II) (H<sub>2</sub>S + HS<sup>-</sup> + S<sup>2-</sup>) zmniejszała się (rys. 4).

Złożo należy następnie wymienić lub poddać regeneracji. Regeneracja pakietów złoża jest prostym procesem chemicznym polegającym na kwaśnym trawieniu siarczków z powierzchni stali. Trawienie rozwija powierzchnię i zwiększa aktywność złoża w kolejnych cyklach. Regeneracja pakietów reaktora powinna być prowadzona poza strefą uzdrowiskową.

#### 4. REAKTOR DO USUWANIA SIARKOWODORU I RADONU 222 – SCHEMAT

Na podstawie przeprowadzonych testów przedstawiono ideowy schemat prototypu reaktora przemysłowego (rys. 5). Reaktor ten będzie testowany i modyfikowany podczas prób na odwiercie Staniszków ST-1.



Rys. 5. Schemat reaktora do usuwania siarkowodoru i radonu 222 z wody termalnej

A – komora dyspersyjna, B – komora reakcyjna, C – komora separacji,  
 1 – wlot powietrza, 2 – wlot surowej wody, 3 – płyta aeracyjna, 4 – torus zasilany wodą, 5 – górna i dolna płyta sitowa, 6 – złożo reaktywne, 7 – wylot wody oczyszczonej, 8 – wylot odpadowego powietrza

Fig. 5. Scheme of a reactor for the removal of hydrogen sulphide and radon 222 from thermal water

A – dispersion chamber, B – reactive chamber, C – separation chamber,  
 1 – air inlet, 2 – raw water inlet,  
 3 – aeration plate, 4 – water powered torus, 5 – upper and lower sieve plates, 6 – reactive bed, 7 – purified water outlet, 8 – waste air outlet

## WNIOSKI

Działanie reaktora do oczyszczania wody według zgłoszenia wzoru użytkowego W.125316 z dnia 08.07.2016 zweryfikowano przy pomocy modelu laboratoryjnego. Badania modelowe, w warunkach symulujących pracę reaktora, wykazały, że efektywność procesu wiązania siarczków ( $H_2S+HS^-+S^{2-}$ ) wynosiła ok. 80% w czasie 300 min. Jako złożo reakcyjne zastosowano materiał odpadowy w postaci wiórów stalowych pochodzących z obróbki skrawaniem. Złożo jest aktywne zarówno w formie metalicznej, jak i utlenionej pokrytej rdzą. Nieaktywne złożo nie stanowi odpadu, może podlegać regeneracji.



## LITERATURA

- Banaś J., Lelek-Borkowska U., Mazurkiewicz B., SolarSKI W., 2007 — Effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water. *Electrochim. Acta* 52, s. 5704–5714.
- Cheng-Chang Lien, Jeng-Lian Lin, Ching-Hua Ting, 2014 — *Journal of Agricultural Chemistry and Environment* 3, s. 1–6.
- Desulfurizing of water, Patent US 3387431 A z dnia 11.06.1968.
- Rickard D., Luther G.W., 2007 — Chemistry of Iron Sulfides. *Chem. Rev.* 107, s. 514–562.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości. *Dz.U.* 2006, nr 80, poz. 565.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Warszawa, dnia 27 listopada 2015 r. *Dz.U.* 2015, poz. 1989.
- Sposób usuwania siarkowodoru z powietrza lub innych gazów zawierających tlen. Patent PL 264801 z dnia 30.11.1987.
- Water treatment system. Patent US 20040144727 A1 z dnia 29.07.2004.
- Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Wolf W., 2014 — Praktyczne metody oczyszczania biogazu z siarkowodoru. Cz. 1. Zastosowanie sorbentów stałych, *Acta Innovations*, nr 12, s. 24–34.

## INSTALLATION FOR REMOVAL OF HYDROGEN SULPHIDE FROM GEOTHERMAL WATER

### ABSTRACT

The removal from geothermal water of hydrogen sulphide and other undesirable gases like Rn-222, may be based on physical methods involving the exchange of gases in highly dispersed systems. Technical solutions are known in which water is sprayed in an air stream or pressurized air is injected into the treated water. The formation of the dispersed gas phase in water or the dispersed liquid phase in the air is intended for the physical separation of volatile compounds from water being treated and to pass into the waste air. According to the authors, the idea of a removal process of gases (hydrogen sulphide and radon) from geothermal water is based on the physical separation of the gas phase and the oxidation of hydrogen sulphide in the three-phase system: solid bed – geothermal water – air. The principle and efficiency of water purification was verified by the laboratory model. The project installation is subject to a proprietary utility model (application W.125316 dated 07/08/2016).

### KEYWORDS

Geothermal water, removing of hydrogen sulphide, aeration, Fe bed