

# PROBLEMS OF HYDROGEN SULFIDE AND ITS TREATMENT IN THE BLACK SEA

**Gutsevich E.I., Rusanov V.D.**

Russian Research Centre "Kurchatov Institute",

Hydrogen Energy & Plasma Technology Institute, Kurchatov sq. 1, Moscow, 123182 Russia

## Introduction

The Black Sea is the only sea permanently containing huge amount of hydrogen sulfide in its water. There are three main sources of hydrogen sulfide in water reservoir on the Earth. First, due to sulfates reduction at decomposition of organic compounds without oxygen. Second, at rotting of organic compounds containing sulfur. Third, from earth shell through the cracks in the sea ground and with hydrothermal waters.

Seawater contains the following amounts of dissolved hydrogen sulfide: 0.24 g per 1 ton at 300 m depth, 1.2 and 2.2 at 1000 m and 2000 m (near the ground) respectively. Taking into account hydrogen sulfide in the salts (MeHS) the value for depth waters will be 9-12 g/t.  $10^7$ - $10^8$  t  $H_2S$  is produced in the Black Sea basin annually by natural way. To remove it giant industrial installation is necessary. It should be noted that hydrogen sulfide zone has complicated vertical structure. Each "storey" has its own bacteria with special functions including ones producing biomass using hydrogen sulfide energy. Destruction of this zone by direct interference would lead to ecological catastrophe [1].

Taking into account the above consideration we present hypothetical methods of hydrogen sulfide removal without lifting of cubic kilometers of seawater to the surface.

It is evident that physical methods using plasmochemistry [2], photochemistry [3], pulse corona discharge [4] and acoustics are preferential as they do not add chemical contaminations to the sea.

## Plasmochemical membrane technology for hydrogen sulfide decomposition

To remove hydrogen sulfide from the depth waters membrane absorbers can be used. They consist of modified membrane with high selectivity (e.g. seragel, sulfosyl [5]) and efficient sorbent which does not contact seawater and in which hydrogen sulfide is dissolved much better than in the seawater. It is possible to use traditional effective amines or glycols in which hydrogen sulfide can be dissolved hundreds times better compared to water; use of ecological benign *perfluorodioxolane* or *perfluorodecaline* - the component of synthetic blood - is perspective though it is expensive. As a whole this method

would give possibility of hydrogen sulfide removal from the seawater for the further treatment at the surface. New efficient technology of hydrogen sulfide decomposition to hydrogen and sulfur has been developed in the Hydrogen Energy and Plasma Technology institute, RRC "Kurchatov institute". This technology includes the stage of membrane separation of hydrogen sulfide from the natural or technological gases and solutions, hydrogen sulfide decomposition to hydrogen and sulfur in the plasmochemical reactor *without electrodes* and quantitative *extraction* of dissociation products. Present power level of discharge is more than 300 kW at gas flow up to 1000 m<sup>3</sup>/h. 1 kWh is necessary to decompose 1 nm<sup>3</sup> of  $H_2S$ . Plasmotron can operate with acid gases with further hydrogen separation from gas mixture.

## Purification by ultraviolet radiation

Hydrogen sulfide exposed to the ultraviolet radiation with the definite wave length of 180-253 nm dissociates to hydrogen and sulfur  $H_2S + hv \rightarrow H + HS$ . As a result the main S-containing radical is HS which is also produced at hydrosulfide (salts - MeHS) and mercaptans (RSH) dissociation. Photodissociation of O-H, C-H bindings has the level and usually takes place at much higher quantum energy than that of S-H binding. This explains high selectivity of photochemical method for purification from hydrogen sulfide. Energy loss for 1 m<sup>3</sup>  $H_2S$  dissociation is 6,5-7 kWh.

Taking into account high selectivity of photodissociation and efficiency of UV source > 70% and hydrogen sulfide content in the initial water or gas mixture ~ 0,1 vol.% we obtain the value of ~0,01 kWh for the total purification of initial mixture from hydrogen sulfide.

UV source should act in the range 190-220 nm (out of the region of the water and bacteria absorption) to avoid losses and not to disturb the existing balance in the bacteria ecosystem of the hydrogen sulfide zone of the Black Sea. Good features have been obtained in this range for the discharge in the selen and sulfur vapors.

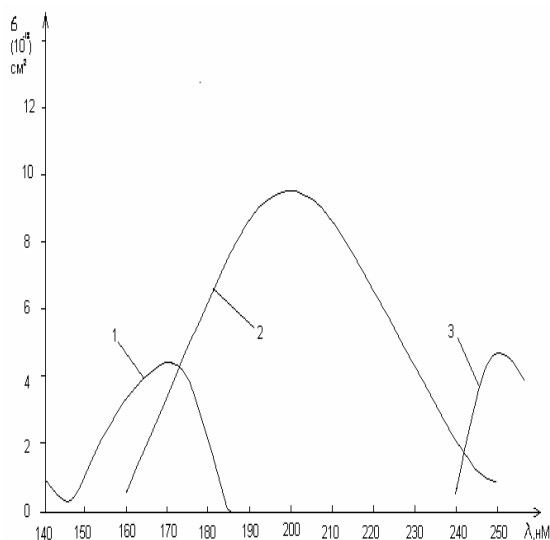


Fig.2 Absorption spectra of H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, bacteria

Power UV source (or set of sources) is placed at the necessary depth where photodissociation of hydrogen sulfide and hydrosulfides takes place. Produced hydrogen after saturation rises along the light pipes together with the sulfur undissolved in water to the surface where they are collected.

**Purification by the ozonated air.**

Oxidation of hydrogen sulfide and hydrosulfides by ozone bubbling into seawater at the necessary depth is possible. This technique is applied for the purification of drainage waters from the sulfur plants ( $G_{H_2S}=50-250$  g/t) [4]. Hydrogen sulfide in liquid phase (water) is oxidated by ozonated air producing water and sulfur which is risen to the surface.

Table 1. Parameters of waters purification method.

Ozonated air volume flow, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> of water	5
Ozone content in the air, kg/ m <sup>3</sup>	0.0015
Ozone mass flow, kg/kg H <sub>2</sub> S	0.125
pH	7.0-8.1
Purification level,%	98.5-99

At present energy loss for ozone is 10 kWh/kg O<sub>3</sub>.

We would like to emphasize once more that ozone is the most effective natural oxidizer and is ideal at water and air treatment in industry and domestic oxidation processes.

In the case when direct treatment of seawater by ozone or ultraviolet is impermissible it is possible to use seawater pressure without rising acid water to the surface at least in the whole volume.

Let us imagine the pipe which is put from the surface to the depth 500 (1000) m. The pipe has the closed bottom with profiled specially oriented holes  $\varnothing = 1$  mm (with vibrator) through which

water at pressure is spraying ( $V = 100$ m/s) into the pipe forming the mist. In the pipe due to the pressure differential, spraying, acoustics or UV or pulse corona effect H<sub>2</sub>S and hydrosulfides are separated or dissociated. Produced gases are pumped away to the surface. Mist condensed on internal walls flows down through the holes into special compartments along the pipe. From these compartments water with different levels of mineralization is forced to the surface or to the sea, sulfur as suspension moving to the sea surface into the special volume.

**Conclusions**

This report (~30 pages) considers the problem of decreasing the concentration of hydrogen sulfide and hydrosulfides in the hydrogen sulfide zone of the Black Sea without rising all water. Mainly physical methods such as plasmochemistry, photodissociation and photocatalysis, ozonation are considered as they do not add chemical contaminations to the sea ecosystem.

Energy losses of H<sub>2</sub>S and NaHS oxidation in seawater are estimated to be 12 W\*h/m<sup>3</sup>. It is necessary to prove this estimate under real conditions. The methods considered above are tested and used for H<sub>2</sub>S-containing gases and industrial waters and can be used after detail working out for the purification of Black Sea water.

**References**

1. Belyaev V. I., Sovga E.E. Hydrogen in the Black Sea will not blow up. Vestnik AN SSSR 10 (1991) 47-50.
2. Bogautdinov A.Z., Eremenko Yu.I., Rusanov V.D. et al. Testing of plasmochemical unit Orenburg's bench for H<sub>2</sub>S-containing gases treatment. VANT, 2, (1991) 5-7.
3. Vasilevsky V.V., Gutsevich E.I., Rusanov V.D. et al. Possibility of selective dissociation of hydrogen sulfide to hydrogen and sulfur in the mixtures with hydrocarbons at UV irradiation. Khim. Vys. En. 25 (1995) 382-386
4. Abolentzev V.A., Korobtzev S.V., Rusanov V.D. et al. Pulse discharge as effective method of gas purification from H<sub>2</sub>S and sulfurorganic impurities. Kh. V.En.29 (1995) 382-386
5. Amirkhanov D.M., Kotenko A.A., Rusanov V.D. et al. Perspectives in membrane creation for hydrogen sulfide separation at plasmochemical treatment of natural gas. Preprint IAE-6169/13

# ПРОБЛЕМЫ СЕРОВОДОРОДА И ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ В ЧЕРНОМ МОРЕ

**Гуцевич Е.И., Русанов В.Д.**

Институт Водородной Энергетики и Плазменных Технологий Российского Научного Центра  
«Курчатовский институт» 123182, Москва, пл. Курчатова, 1, ИВЭПТ

## ВВЕДЕНИЕ

Черное море — единственное на земном шаре, в котором сероводородом постоянно заражены огромные массы воды.

Известны три главных источника появления  $H_2S$  в водоемах Земли. Во-первых, он образуется за счет восстановления присутствующих в воде сульфатов при разложении органических веществ. Во-вторых, этот газ возникает при гниении органических веществ. И в-третьих, он может поступать из трещин земной коры и с гидротермальными водами.

Следует отметить, что растворенный  $H_2S$  в Черном море составляет в расчете на одну тонну морской воды всего 0,24 г — на глубине 300 м, 1,2 г — на глубине 1000 м до 2,2 г — у дна, на глубинах около 2000 м. Но его ежегодно образуется порядка  $10^7$ — $10^8$  т.

В морской воде  $H_2S$  присутствует не только в свободном, но и в связанном состоянии, в составе гидросульфидов. С учетом последних 1 т глубинной воды содержит 9—12 г  $H_2S$  и его соединений. Сероводородная зона имеет сложную вертикальную структуру. На каждом "этаже" обитает свой вид бактерий, выполняющих определенную функцию. Разрушение этой зоны приведет к гибели экосистемы Черного моря и к экологической катастрофе [1].

Учитывая вышеизложенное и понимая абсурдность предложений об откачке глубинного  $H_2S$  вместе с водой, предлагается рассмотреть варианты очистки от  $H_2S$  без подъема кубокилометров морской воды на поверхность.

Очевидно для очистки от  $H_2S$  морской воды предпочтительнее применение физических методов с использованием плазмохимических [2], фотохимических методов [3], импульсного коронного разряда [4] и др., во избежание загрязнения химическими реагентами акватории моря.

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

1. Для извлечения  $H_2S$  из воды возможно использование на глубине мембранных абсорберов с высокоселективной модифицированной мембраной (например серагель,

сульфосил [5]) и высокоэффективным абсорбентом  $H_2S$ , который не будет соприкасаться с морской водой, и в котором  $H_2S$  растворяется значительно лучше, чем в воде. Могут быть использованы эффективные гликоли или амины, в которых  $H_2S$  растворяется в сотни раз лучше чем в воде, перспективно, но дорого использование экологически чистого перфтордиоксиолана или перфтордекалина — компонента искусственной крови. Всё это позволит эффективно извлекать  $H_2S$  из морской воды для дальнейшей его переработки на поверхности. В ИВЭПТ РНЦ «Курчатовский институт» разработана вокоэффициентная технология переработки сероводорода с получением водорода и элементарной серы. Технология включает в себя стадию мембранного выделения  $H_2S$  и разложение его на водород и элементарную серу в безэлектродном плазмохимическом реакторе. Уровень мощности в разряде, достигнутый в настоящее время, более 300 кВт., при расходе газа до  $1000\text{ м}^3$  в час. Энергозатраты на разложение  $1\text{ м}^3$   $H_2S$  составляют  $\approx 1$  квтч. Возможна работа с кислыми газами с последующим выделением водорода из смеси газов.

## ОЧИСТКА УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

При действии ультрафиолетового излучения определенной длины волны 180-253 нм  $H_2S$  селективно диссоциирует на водород и серу.  $H_2S + h\nu \rightarrow H + HS$

В результате фотолиза основным серосодержащим радикалом является  $HS\cdot$ . Связи О-Н, С-Н диссоциируют при воздействии квантов с более высокой энергией, чем для связи S-H, что приводит к высокой селективности метода. Энергозатраты составляют 6,5-7 квтч/ $\text{м}^3$   $H_2S$ .

Учитывая высокую селективность фотопроцесса и КПД источника УФ излучения  $\geq 70\%$ , а содержание  $H_2S$  в исходной воде или газовой смеси  $\approx 0,1\%$  об., получим, что для полной очистки  $1\text{ м}^3$  исходной смеси от содержащегося в ней  $H_2S$  необходимо затратить  $\approx 0,01$  квтч.

Что бы избежать потерь и не нарушить существующий баланс в бактериальной экосистеме  $H_2S$ -зоны Черного моря источник УФ — излучения должен излучать в диапазоне

190-220нм. Хорошие результаты получены в разрядах паров селена и серы.

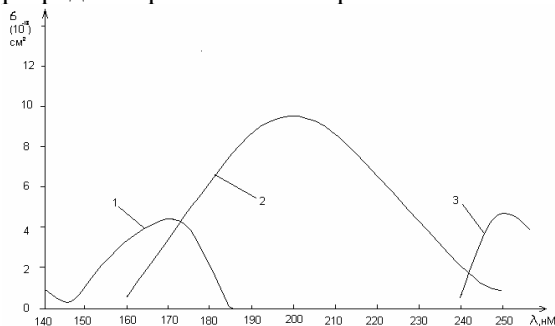


Рис.1. Спектры поглощения H<sub>2</sub>O(1), H<sub>2</sub>S(2), бактерий(3).

Мощный источник УФ-излучения или система источников размещаются на необходимой глубине, где происходит фотодиссоциация H<sub>2</sub>S и гидросульфидов. Образующийся водород поднимается вверх вместе с нерастворимой в воде серой.

### ОЧИСТКА ОЗОНОМ

Возможно окисление сероводорода и гидросульфидов с помощью озона, барботируемого в морскую воду на необходимой глубине.

Этот способ известен [ 4 ] применительно к очистке пластовых и дренажных вод (G<sub>H<sub>2</sub>S</sub>=50-250г/н<sub>2</sub>о) серных предприятий. Он заключается в окислении сероводорода в жидкой фазе (воде) озонированным воздухом с образованием воды и серы, которая поднимается на поверхность.

Расход озонированного воздуха, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> воды	5
Содержание озона в воздухе, кг/м <sup>3</sup>	0,0015
Удельный расход озона, кг/кг H <sub>2</sub> S	0,125
рН среды	7,0 - 8,1
Степень очистки, %	98,5- 99

Энергоцена озона составляет ≤10кВтч/кг O<sub>3</sub>.

Хочется еще раз отметить, что озон является мощным природным окислителем и в этом качестве идеален при обработке воды и воздуха, в процессах окисления.

В случае, когда прямая обработка морской воды УФ или озоном недопустима, возможно использование давления морской воды на глубине без подъема её на поверхность, в полном объеме.

Представим трубу, опущенную с поверхности на глубину 500(1000)м, с закрытым дном, причем в дне трубы просверлены профильные, специально направленные Ø ≈ 1мм отверстия (с вибратором), из которых вода под давлением в виде распыляющихся струй (V≈100м/с)

образующих туман поступает в трубу. В трубе за счет перепада давления, распыления, акустики или физического воздействия УФ-излучения и импульсной короны происходит выделение и диссоциация H<sub>2</sub>S и гидросульфидов. Образовавшиеся газы откачиваются на поверхность, туман конденсируясь на внутренних стенках трубы, стекает через отверстия в специальные отсеки, расположенные по высоте трубы. Из этих отсеков вода различной степени минерализации и серой нагнетается на поверхность или в море.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном материале ~30стр. рассмотрена проблема и методов снижения концентрации H<sub>2</sub>S и гидросульфидов в сероводородной зоне Черного моря. Рассматривались физические методы очистки от H<sub>2</sub>S, как не требующие реагентов и не вносящие существенных изменений в экосистему моря.

Показано, что затраты энергии на окисление H<sub>2</sub>S и NaHS в морской воде оцениваются как 12 Вт\*час/м<sup>3</sup>. Данная оценка требует верификации в реальных условиях. Обсуждённые способы испытаны и используются для переработки и очистки H<sub>2</sub>S-содержащих газов и промышленных вод, и могут быть рассмотрены для очистки морской воды.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1.Беляев В.И., Совга Е.Е. «Сероводород в Черном море не взорвется». Вестник АН СССР №10 1991г. стр. 47-57.
- 2.Богаутдинов А.З., Еременко Ю.И., Русанов В.Д., и др. "Ресурсные испытания плазмохимического блока Оренбургского опытного стенда по переработке H<sub>2</sub>S-содержащих газов». ВАНТ 2, 1991г.с.5-7.
- 3.Василевский В.В., Гуцевич Е.И., Русанов В.Д. и др. «О возможности селективной диссоциации H<sub>2</sub>S на водород и элементарную серу в смесях с углеводородами под действием УФ-излучения.» Химия Высоких энергий, т. 25 №5, 1995г. с. 382-386.
4. Аболенцев В.А., Коробцев С.В., Русанов В.Д., и др. «Импульсный «мокрый» разряд, как эффективное средство очистки газов от H<sub>2</sub>S и сероорганических примесей.» ХВЭ т.29 №5 1995 с.382-386.
5. Амирханов Д.М., Котенко А.А., Русанов В.Д., М.Н.Тульский, М.М.Челяк. Перспективные подходы к созданию мембран для выделения H<sub>2</sub>S в процессе плазмохимической переработки природного газа. Препринт ИАЭ-6169/13.