Кузбасская выставочная компания ЭКСПО-СИБИРЬ ®

IX научно-практическая конференция

ВОДОСНАБЖЕНИЕ И ВОДООТВЕДЕНИЕ: КАЧЕСТВО И ЭФФЕКТИВНОСТЬ

- Федеральное агентство по строительству и жилищно-коммунальному хозяйству Министерства промышленности и энергетики РФ
- Российская Ассоциация Водоснабжения и Водоотведения, г. Москва
- Администрация Кемеровской области
- Администрация города Кемерово
- НИИ коммунального водоснабжения и очистки воды, г. Москва
- Кемеровский технологический институт пищевой промышленности
- Кафедра водоснабжения и водоотведения СибГИУ, г. Новокузнецк
- Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, г. Новосибирск
- ООО «Северокузбасская энергетическая компания», г. Кемерово
- Кузбасская выставочная компания «Экспо-Сибирь»

15-16 ноября
г. Кемерово

2006

15-16 November, Kemerovo
IX scientific and practical conference

"WATER SUPPLY AND WATER REMOVAL: quality and efficiency"

УДК 628.1.036.4

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА

Л.Н. Фесенко
(Южно-Российский Государственный технический университет, г.Новочеркасск),
А.Ю. Черкесов, С.И. Игнатенко (ООО НПП "Экофес", г. Новочеркасск)

Сероводород как в свободном состоянии (в виде молекулярно растворенного газа H_2S), так и в его связанной форме в виде гидросульфидов (HS^-) и сульфидов (S^{2-}) является одним из самых жестко нормируемых загрязнителей окружающей среды, основным источником которого являются стоки ряда производств. Наиболее концентрированные по сероводороду сточные воды образуются на предприятиях нефтехимии, технологические конденсаты которых при переработке высокосернистой нефти содержат до 20-50 г/л сероводорода. Очистка таких стоков необходима не только из-за токсичности сероводорода, но и в виду его крайне высокой агрессивности по отношению к стали, бетону и многим другим материалам. Несмотря на обширные исследования, проводимые по очистке сточных вод от сульфидов, интерес к этой проблеме не снижается и продолжается поиск новых решений, приоритетными среди которых являются технологии, исключающие загрязнение окружающей среды сероводородом в процессе водоочистки.

Методы удаления из воды сероводорода путем перевода его связанных форм в молекулярную (подкислением до pH $\leq$ 5) с последующей вакуумной, пенной, барботажной, плёночной или иной дегазацией изначально не экологичны ввиду загрязнения атмосферного воздуха отходящим от дегазатора сероводородом. Большинство действующих технологий очистки воды от сероводорода основано на окислении и переводе его в менее активные соединения - элементарную серу S^0 или её окислы $S_xO_6^{2-}, S_2O_3^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}$ и др. [1]. При всех достоинствах окислительных технологий, в том числе высокой скорости протекания процесса, отсутствии выбросов молекулярного H_2S в атмосферу и др. эти методы, однако, связаны с потреблением окислителей (озона, хлора, перманганата калия, перекиси водорода и др.), что делает данные технологии весьма дорогостоящими, особенно при очистке высококонцентрированных сульфидных вод, например таких как сернисто-щелочные стоки (СЩС) от нефтепереработки, концентрация сероводорода в которых достигает 20 и более г/л. Так, например, нетрудно подсчитать, что при концентрации сульфидов 10 г/л количество 0,7% - ного гипохлорита натрия (7 г/л по эквивалентному хлору), необходимого для окисления 1 м^3 сероводородного стока, составит около 10 м^3, при использовании озона его потребуется 16 кг на 1 м^3(на получение 1 кг озона расходуется около 30 кВт электроэнергии, включая компрессию и осушку воздуха), аналогичная ситуация и с другими окислителями.

На некоторых предприятиях, в частности на ОАО "Славатнефтеоргсинтез", очистка высококонцентрированных сульфидных вод производится на блоке карбонизации СЩС путем их обработки свободной углекислотой с отдувкой образующегося молекулярного H_2S и последующим сжиганием сероводорода на факеле. Процесс карбонизации описывается реакциями:

$$S^{2-} + CO_2 + H_2O \rightarrow HS^- + HCO_3^-;$$

$$HS^- + CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H_2S\uparrow;$$

$$2HS^- + CO_2 + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 2H_2S\uparrow;$$

$2H_2S + O_2 + H_2O \rightarrow 2S^0 + 2H_2O$.

Однако, отсутствие при этом утилизации серы, значительный расход CO_2 на карбонизацию СЩС (отношение количества CO_2 к количеству СЩС до 100:1), а также попадание серы и SO_2 в атмосферу при сжигании сероводорода вызывают необходимость поиска более совершенных технологий. Относительно экологичным решением является метод обработки СЩС сернистым газом, реализуемый в замкнутых технологиях (жидкофазный процесс Клаусса) включающих:

– дегазацию молекулярного сероводорода с параллельным окислением его части диоксидом серы до элементарной серы

$$2HS^- + SO_2 + H_2O \rightarrow 2H_2S\uparrow + SO_3^{2-}; \quad (1)$$

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S^0 + 2H_2O; \quad (2)$$

-окисление (сжигание) образующихся H_2S и S^0 до SO_2

$$S^0 + O_2 \rightarrow SO_2;$$

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O;$$

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow S^0 + SO_2 + 2H_2O;$$

- повторное использование SO_2 в качестве окислителя и подкислителя сульфидной воды (протекание реакций (1-2).

Тем не менее область применения этого метода ограничивается многостадийностью технологии, необходимостью применения сложного химического оборудования для сжигания H_2S и S^0, а также потреблением топлива для этих целей.

С нашей точки зрения применительно к очистке СЩС, особого внимания заслуживает метод удаления сероводорода, впервые предложенный Д. Андерсеном, Д.П. Козыревым и П.Г. Купцовым [2], который заключается в связывании сероводорода в нерастворимый сульфид (или трисульфид) железа при введении в воду гидроксида железа (III) с последующей регенерацией FeS (или Fe_2S_3) продувкой воздухом с получением опять-таки $Fe(OH)_3$ и который вновь используется в водоочистке. При этом протекают следующие основные реакции:

$$3H_2S + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S^0 + 6H_2O; \quad (3)$$

$$3HS^- + 2Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow 2FeS + S^0 + 6H_2O; \quad (4)$$

в кислой и нейтральной средах

$$3HS^- + 2Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O; \quad (5)$$

$$3S^{2-} + 2Fe(OH)_3 + 6H^+ \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O; \quad (6)$$

в нейтральной и щелочной средах

– регенерация сульфида железа

$$4FeS + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4S^0; \quad (7)$$

$$2Fe_2S_3 + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6S^0. \quad (8)$$

Метод привлекателен также и тем, что помимо многократного использования одного и того же $Fe(OH)_3$, который находится в обороте, параллельно протекают реакции каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в присутствии железа, попеременно принимающего двух- и трехвалентное состояние. Ион железа здесь работает как переносчик электронов с сульфид - ионов на кислород, попеременно восстанавливаясь сульфид - ионом и окисляясь молекулярным кислородом. Вместе с тем данный процесс до конца не изучен и ссылки на него в литературе носят рекомендательный характер. В этой связи авторами были проведены исследования на модельной воде с суммарной концентрацией сульфидов 1,0 г/л и pH = 12,1 - 12,3 (аналог СЩС "Салаватнефтеоргсинтез"). Гидроксид железа вводили добавлением в сероводородную воду сульфата железа (II) (первый цикл), при этом протекают реакции:

$$6HS^- + 4FeSO_4 + O_2 \rightarrow 4FeS + 2S^0 + 2H_2O + 2H^+ + 4SO_4^{2-}; \qquad (9)$$

$$6S^{2-} + 4FeSO_4 + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe_2S_3 + 2H_2O + 4SO_4^{2-}. \qquad (10)$$

При последующей продувке образовавшейся системы воздухом протекают реакции (7-8). Далее, осадок $Fe(OH)_3$ $+S^0$ отделяли от воды отстаиванием и добавляли в очередной объем сероводородной воды с протеканием реакций (4-6) и т.д. (второй и последующие циклы). Всего было отработано 17 циклов с одной и той же гидроокисью. В результате исследований установлено, что оптимальная доза гидроксида железа составляет 1,75 от стехиометрической, рассчитанной по реакциям (4-5) (или, что то же самое, по реакциям (9-10); доза кислоты, (серной) необходимая для протекания реакций (4-5) составляет не менее 0,6 от стехиометрической; образующаяся элементарная сера достаточно легко отделяется от суспензии $Fe(OH)_3$ пенной флотацией при продувке воздухом (оседает на стенках цилиндра в пенном слое над уровнем воды), что упрощает процесс её утилизации; увеличение дозы $Fe(OH)_3$ выше 1,75 - 2,0 от стехиометрической заметного влияния на скорость протекания взаимодействий в системе сульфид - сульфид железа - гидроксид железа - кислород воздуха не оказывает и весь процесс (цикл) завершается в течение 40 - 45 мин аэрации при расходе воздуха 6 - 8 л/мин на 1 л воды.

Технологическая схема обработки высококонцентрированных сульфидных вод типа СЩС представлена на рисунке.

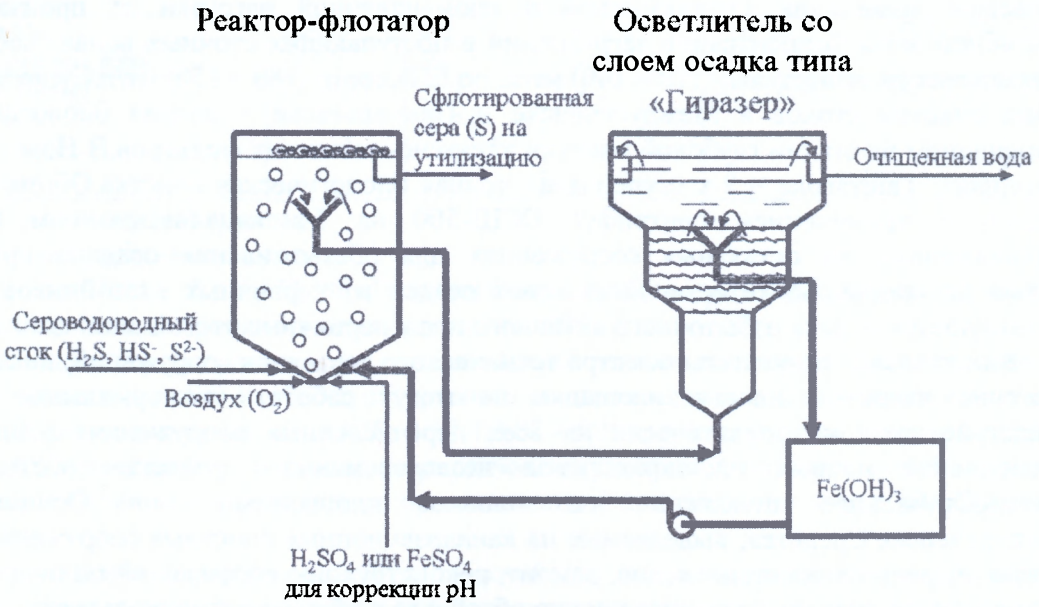

Рис. Технологическая схема обработки СЩС с применением гидроксида железа.

Для более глубокого осветления воды после осветлителя со слоем взвешенного осадка $Fe(OH)_3$ могут быть предусмотрены фильтровальные установки. Очищенные таким образом СЩС могут быть повторно использованы в технологических циклах производства.

Хотя проведенные исследования проводились в статических условиях и требуют своего продолжения для изучения кинетики протекающих взаимодействий в динамике (в проточном режиме), тем не менее, получены достаточно обнадеживающие результаты, подтверждающие принципиальную возможность обработки СЩС с многократным использованием одного и того гидроксида железа, а также дающие представление о дозах железа и кислоты, необходимых для нормального протекания процесса.

Литература:

1. Линевич С.Н. Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод. М., Стройиздат.1987. с. 87.

2. Козырев Д.П., Купцов И.Г. Удаление сероводорода из артезианских вод посредством гидрата окиси железа с последующей их регенерацией. М., 1946.

УДК.628.3

ОБРАБОТКА ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД В ЮЖНОМ РЕГИОНЕ КУЗБАССА

А.М.Благоразумова

(Сибирский государственный индустриальный университет, г.Новокузнецк)

В отечественной практике одной из наиболее острых экологических проблем является проблема удаления и утилизации осадков городских сточных вод. Количество их составляет 45 – 50 млн.м.куб. в год, по фактической влажности (около 1.5 млн.т по сухому веществу).Из них утилизируется (4 – 6) % от общего количества (в зарубежной практике 33 %).

Была проанализирована работа сооружений по очистке сточных вод и обработке осадков в городах южного региона Кузбасса, а именно в Новокузнецке, Таштаголе, Осинниках, Междуреченске, Прокопьевске(7-а канализационный бассейн).В настоящее время наблюдается снижение загруженности сооружений очистки сточных вод, вследствие изменения антропогенной и промышленной нагрузки от производств и селитебной зоны.Концентрации загрязнений в поступающих сточных водах составляют по взвешенным веществам – (70 – 140) мг/л, по БПКполн – (80 – 150) мг/л.Существующие схемы очистки стоков в Междуреченске и Прокопьевске – полная биологическая с применением на стадии глубокой очистки каркасно- засыпных фильтров.В Новокузнецке, Осинниках, Таштаголе – 2-х ступенчатая полная биологическая очистка.Обезвоживание осадков с применением центрифуг ОГШ-500 на 7-а канализационном бассейне г.Прокопьевска, на остальных сооружениях для обезвоживания осадков применяют иловые площадки, на которые направляют осадок из первичных отстойников.Широко используется подача избыточного активного ила в первичные отстойники.

Как показали результаты осмотра технического состояния сооружений, не смотря на снижение нагрузки, иловые площадки не могут работать в нормальном режиме, вследствие того, что практически на всех перечисленных сооружениях наблюдается переполнение иловых площадок из-за несвоевременного удаления обезвоженных осадков.Стабильнее положение по иловым площадкам - в Осинниках и Междуреченске.Средства, выделяемые на канализационные очистные сооружения идут в первую очередь на воостановление, ремонт, реконструкцию сооружений по очистке воды и в последнюю очередь на сооружения по обработке и обезвоживанию осадков.