

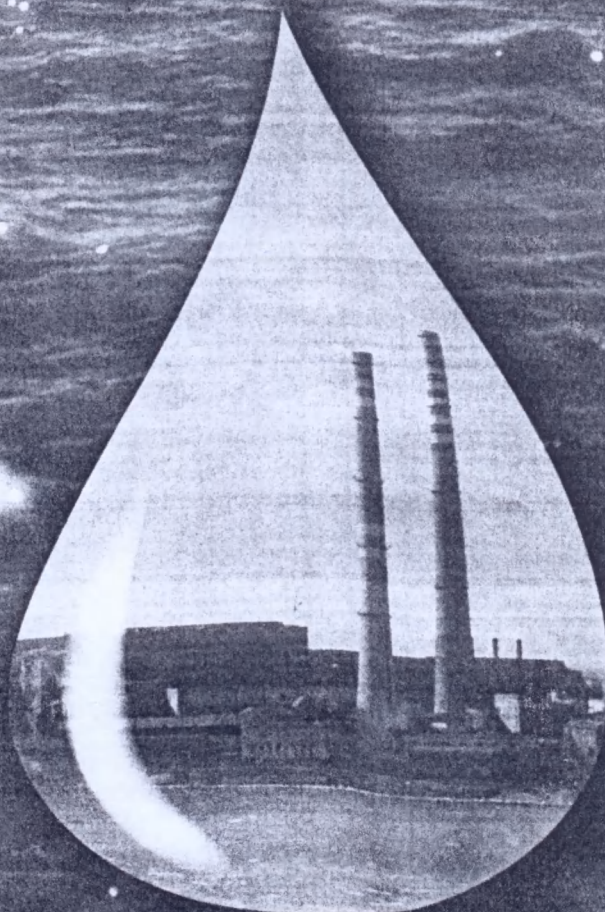


СБОРНИК ТРУДОВ
11-14 НОЯБРЯ 2008 **КЕМЕРОВО**



XI МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ВОДОСНАБЖЕНИЕ И ВОДООТВЕДЕНИЕ: КАЧЕСТВО И ЭФФЕКТИВНОСТЬ



2. Коновалов И.М., Емельянов К.С. и др. Основы ледотехники речного транспорта. – М.: Речиздат, 1952. – 208 с.
3. Вдовин Ю.И. Карелин В.И. Устройство для регулирования русла водотока при наличии ледяного покрова // А.С.1217977 СССР/Б.К. 1986, №10.

УДК 628.16:546.221.1:66.087

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СЕРОВОДОРОДА КИСЛОРОДОМ МЕТОДОМ СУХОЙ ФИЛЬТРАЦИИ НА АНТРАЦИТОВОЙ ЗАГРУЗКЕ

Л.Н. Фесенко, А.А. Бабаев, С.И. Игнатенко, А.Ю. Черкесов*
(* Южно-Российский государственный технический университет (НПИ);
ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск)

В общем объеме подаваемой питьевой воды использование подземных вод для водоснабжения населения существенно отстает от большинства развитых стран и составляет лишь 32 % от общего объема водопотребления. В эксплуатации находится менее половины из всех разведанных месторождений. Вместе с тем следует отметить, что во многих случаях водоносные горизонты характеризуются повышенным содержанием железа, фтора, йода, брома, марганца, бора и других нормируемых микроэлементов, однако существующая обработка подземных вод ограничивается, как правило, обеззараживанием и, иногда, обезжелезиванием и деманганацией.

Одной из причин, ограничивающих широкое использование артезианских вод, является наличие в них сероводорода. При всем разнообразии существующих методов удаления из воды сероводорода их анализ, тем не менее, показывает, что ни одна из промышленных технологий не решает полностью проблем, возникающих при водоочистке. Так, методы удаления из воды сероводорода путем перевода его ионных форм HS^- и S^{2-} в молекулярную H_2S (подкислением воды до $pH \leq 5$) с последующей вакуумной, пенной, барботажной, пленочной или иной дегазацией изначально не экологичны ввиду загрязнения атмосферного воздуха выдуваемым из дегазатора сероводородом.

Очистка воды от сероводорода путем его окисления до элементарной серы или её оксидов с другой стороны требует использования дорогостоящих окислителей, некоторые из которых весьма токсичны (озон, хлор) и требуют особых мер безопасности при их применении.

Представляется весьма заманчивым использование для окисления сульфидов атмосферного кислорода, однако в отсутствие катализаторов процесс окисления протекает крайне медленно и практической значимости не имеет.

Для активации окисления H_2S могут быть применены как гетерогенные, так и водорастворимые катализаторы на основе соединений железа, хрома, никеля, кобальта и других металлов переменной валентности. При этом окисление сульфид-ионов осуществляется молекулярным кислородом в координационной сфере иона металла

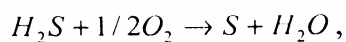
при изменении валентного состояния. Ион металла здесь работает как переносчик электронов с сульфид-ионов на кислород, попеременно восстанавливаясь с сульфид-ионом и окисляясь кислородом. В частности реализация такого метода осуществляется группой компаний «Катализ» (г. Ангарск), при этом жидкофазное окисление сульфидов протекает на гетерогенном металлокомплексном катализаторе марки «Катан», загружаемом в колонну в виде 3 или 5 секций с нагревом подаваемой воды до 85-90°C. Однако стоимость таких катализаторных колонн достаточно велика, что сдерживает широкое применение этого метода.

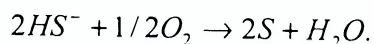
Одним из перспективных решений проблемы очистки и утилизации сероводородных вод является электрохимическое окисление сульфидов. Электрохимическое окисление сероводорода на гладких электродах представляет в основном теоретический интерес, поскольку реализовать такой процесс с достаточной скоростью невозможно ввиду низких реальных плотностей тока окисления (0,1-0,2 мА/см²). Использование объемно-пористого анода, например углеродно-волоконистых материалов, тканого углеродистого графита и др. позволяет на порядок увеличить токи окисления, чем на гладких электродах с выходом по току, близким к 100%. Продукт окисления сероводорода-элементарная сера удерживается в объеме углеволокна, однако извлечение серы из таких электродов весьма сложная задача в связи с разрушением волокон при промывке.

Электрохимическое окисление сероводорода в объемно-пористом электроде возможно реализовать и без помощи внешнего источника тока. Для этого загрузка должна обладать электронной проводимостью (электрохимический катализ). При этом твердое тело (токопроводящая загрузка) контактируя с окислителем (O_2) и восстановителем (H_2S), образует катодные и анодные микроучастки, в которых в любой момент времени будет преобладать концентрация одного из веществ. Это, в свою очередь, приведет к возникновению короткозамкнутых микрогальванических элементов, в результате действия которых и будет окисляться сероводород. Т.е. на поверхности электропроводящего тела (катализатора) происходит разряд ионов HS^- и молекул H_2S , а освободившиеся в результате окисления HS^- и H_2S электроны перетекают к участкам катализатора, контактирующего с кислородом, где происходит его восстановление.

Идея окисления сероводорода была апробирована на катализаторной загрузке из природного углеродного материала-дробленого антрацита марки «PUROLAT - стандарт», обладающего высокой механической прочностью и производимого из высококачественных низкотемпературных антрацитов, добываемых на шахте ОАО «Обуховская» (Ростовская область). Очевидно, что поверхность контакта сероводорода и кислорода на катализаторе должна быть возможно наибольшая, что достигается фильтрованием сульфидной воды через незатопленную загрузку из зернистого материала (дробленого антрацита). Такой режим фильтрования известен как метод «сухой» фильтрации, применяемый при обезжелезивании подземных вод.

Окисление сероводорода кислородом в нейтральной среде можно представить двумя возможными реакциями:





Согласно суммарному уравнению реакции, на окисление 1 мг сероводорода расходуется 0,3 мг кислорода. При нормальных условиях концентрация кислорода в воде может достигать 8-9 мг/л. Этого достаточно для окисления 25-30 мг сероводорода в объеме одного литра. В установках для очистки воды с невысокой концентрацией сульфидов (10-20 мг/л) насыщение воды кислородом можно осуществлять путем дождевания обрабатываемой воды непосредственно над поверхностью загрузки.

Для установления оптимальных параметров технологического процесса очистки сероводородной воды на антрацитовой загрузке были проведены исследования на опытной установке с целью изучения влияния высоты и крупности зернистого слоя, концентрации, температуры, pH сульфидного раствора, скорости его фильтрования на степень очистки воды от сероводорода.

Опытная установка представляла собой колонку диаметром 250 мм, окруженную дробленым антрацитом крупностью зерен 1,25-2,0 мм и высотой слоя 1,2 м. В верхней части фильтра-катализатора смонтирована распределительная система для дождевания сульфидной воды и боковой отвод промывной воды. В нижней части колонки располагается отвод очищенной воды и подача ее на промывку. Исследования проводили в ст. Егорлыкской (Ростовская область) на подземной воде с концентрацией сероводорода 18 мг/л, температуре 14°C, pH=7,35. Скорость фильтрования воды варьировали в пределах 1-4 м/ч.

На рисунке 1 представлены зависимости изменения остаточной концентрации сероводорода по мере движения сульфидной воды сверху вниз через каталитическую загрузку для различных скоростей фильтрования воды.

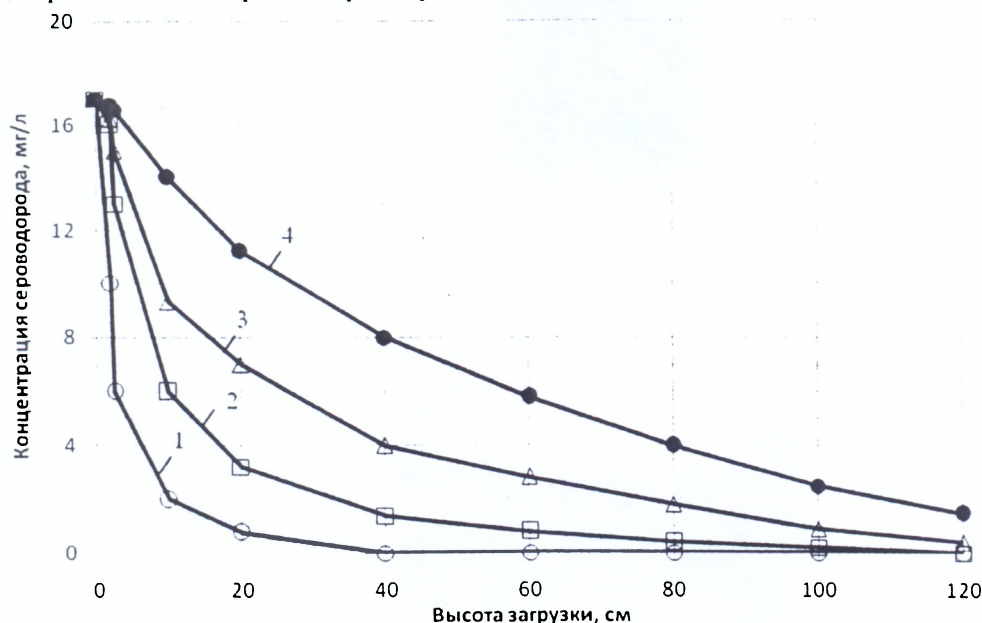


Рис.1. Влияние высоты антрацитовой загрузки Н на остаточную концентрацию H₂S в фильтрате при скоростях фильтрования воды, м/ч: 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4.

Как это следует из рис.1, с увеличением высоты загрузки остаточная концентрация сероводорода уменьшается, причем эта зависимость носит экспоненциальный характер. Так, при скорости фильтрования 1 м/ч после прохождения 30 см слоя антрацита, остаточная концентрация H_2S составляла 0,10-0,15 мг/л на отметке 40 см от верха загрузки). Сероводород в растворе аналитически не определялся, окислительно-восстановительный потенциал в этой точке имел положительное значение, что также свидетельствовало на отсутствие каких-либо форм восстановленной серы в фильтрате.

В очищенной воде не обнаруживали также каких-либо продуктов окисления сульфидов, т.е. ни элементарной серы, ни её кислородосодержащих форм. Установленная особенность окисления сероводорода на антраците в режиме незатопленной загрузки указывает, что деструкция H_2S кислородом воздуха сопровождается образованием свободной серы, которая задерживается на поверхности зерен катализатора.

Результаты последующих исследований показали, что эффективность окисления сероводорода существенно зависит от крупности зерен антрацита и оптимальным следует считать фракцию размерами зерен 1-2,5 мм. Для указанного гранулометрического состава были определены предельные значения скоростей фильтрования и соответствующие им высоты зернистого слоя, рис. 2.

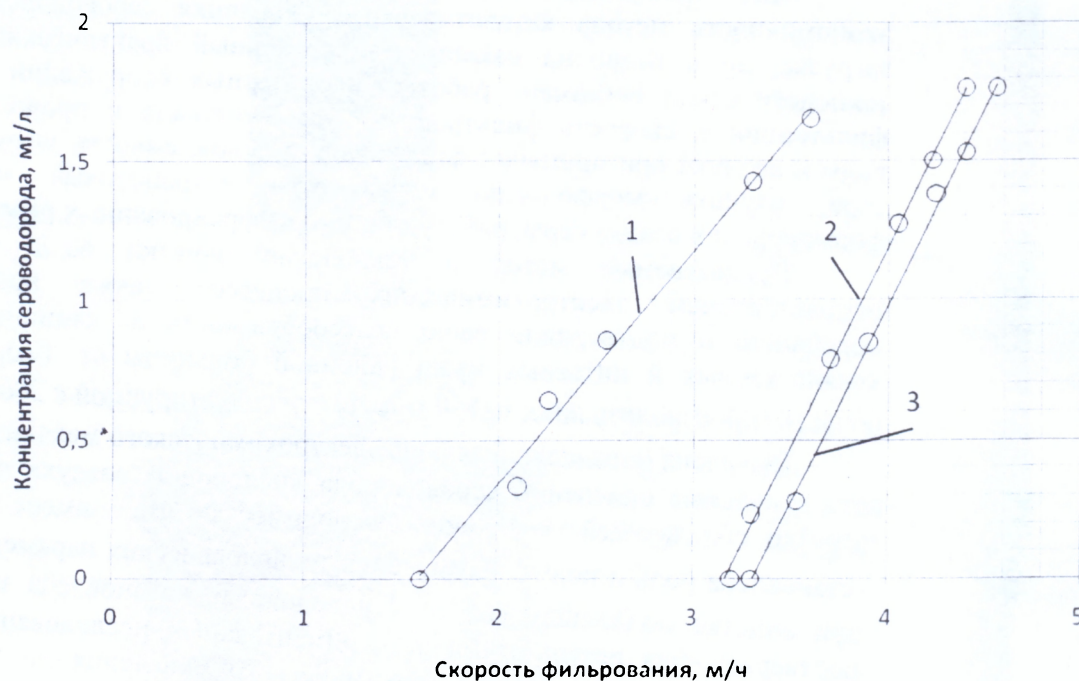


Рис.2. Зависимость изменения остаточной концентрации сероводорода от скорости фильтрования при высоте загрузки, м: 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 1,5

Из рисунка 2 следует, что при различных высотах загрузки имеется граничная скорость фильтрования, превышение которой приводит к появлению сероводорода в фильтрате. Так, для подземной воды ст. Староминской ($H_2S=24$ мг/л; $pH=7,8$; $t = 14^\circ C$) при высоте загрузки 0,5 м скорость фильтрования равна 1,6 м/ч, а при высоте слоя 1,0 м - 3,2 м/ч. Однако последующее увеличение высоты загрузки до 1,5 м не меняет граничную скорость и она остается прежней, т.е. 3,2 м/ч (зависимость 3, рис.2).

Таким образом, в данном изучаемом случае скорость фильтрования 3,2 м/ч является пороговой, выше которой не удастся достичь полного удаления из воды сероводорода только за счет увеличения высоты фильтрующего слоя.

Полученные результаты отражают определенную закономерность между высотой фильтрующего слоя и скоростью протекания через него воды на остаточную концентрацию сероводорода. Очевидно, что эти соотношения носят частный характер, поскольку для другой исходной концентрации сероводорода, иной крупности загрузки антрацита будут получены другие значения, хотя отмеченная закономерность будет соблюдаться. Экспериментальные данные и выводы, полученные при проведении настоящих исследований послужили основанием и основным исходным материалом при составлении технологии, проектировании, последующем строительстве и эксплуатации станции очистки подземных сероводородных вод для целей хозяйственно-питьевого водоснабжения ст. Староминской (Краснодарский край) производительностью 2500 м³/сут.

Опыт эксплуатации станции не только подтвердил высокую эффективность и экономичность метода каталитического окисления сероводорода на антрацитовой загрузке, но и позволил накопить определенный практический опыт и составить технологический регламент работы водоочистных сооружений (продолжительность фильтроцикла, скорость фильтрования, интенсивность и продолжительность подачи воды и воздуха при промывке фильтрующего слоя, емкость загрузки по поглощаемой сере, изучить морфологию поверхности антрацитовых частиц в процессе формирования осадка серы, работу станции в форсированных режимах и др.)

Предлагаемые метод и технология очистки воды от сероводорода с использованием электрохимических процессов также прошли практическую апробацию и подтвердили свою целесообразность на станции очистки воды для хозяйственных и питьевых нужд районной больницы ст. Егорлыкской Ростовской области (производительность 150 м³/сут) и эксплуатируемой с 2000 г.

Выявлена определяющая роль электрохимического механизма при жидкофазном каталитическом окислении сероводорода кислородом воздуха на поверхности зерен загрузки, обладающей электронной проводимостью. На примере дробленого антрацита установлена роль и получены значения технологических параметров данного процесса при очистке подземных вод от сероводорода. Установлена реальная возможность, подтвержденная результатами экспериментальных исследований, удаления из воды сероводорода путем его электрохимического окисления до элементарной серы на поверхности зерен антрацита при фильтровании воды в режиме незатопленной загрузки. Практическая ценность и высокая эффективность очистки воды от сероводорода на антрацитовой загрузке подтверждается опытом эксплуатации

водоочистных станций и установок, в принцип работы которых положен метод электрохимического окисления на токопроводящих материалах.

УДК 628.16

ОЧИСТКА ВОДЫ ВОДОХРАНИЛИЩ - ОХЛАДИТЕЛЕЙ ТЭС КАТЭК ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Г.В. Сакаш

*(Сибирский федеральный университет, институт градостроительства, управления
и региональной экономики, г. Красноярск)*

Ряд водохранилищ-охладителей тепловых электростанций Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса (ТЭС КАТЭК) расположен и будет располагаться на торфяниках, что, как показывает практика, ухудшает качество воды.

Опыт эксплуатации водохранилищ с заторфованным дном говорит о том, что это приводит к образованию плавающих островов из торфа («сплавин»), резкому ухудшению санитарных показателей водоема. После затопления торфяников следует ожидать поступления в воду большого количества органических веществ, представленных гумусовыми соединениями в виде гуминовых и фульвокислот.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что к 5-6 году формирования водохранилища-охладителя Березовской ГРЭС-1 перманганатная окисляемость воды может составить 60-100 мг O_2 /л (бихроматная окисляемость 96-160 мг O_2 /л).

Рекомендуемые проектными организациями решения рассчитаны на надежную эксплуатацию оборудования при перманганатной окисляемости исходной воды не более 20 мг O_2 /л. Для решения вопроса о возможности очистки воды от органических веществ до необходимых кондиций и определения требуемых режимов очистки были проведены исследования. Целью экспериментов являлось получение ответа на вопрос о возможности очистки моделей воды от органических веществ до требуемых на стадии обессоливания воды кондиций. В ходе опытов необходимо было определить оптимальный тип коагулянта, его дозу, условия проведения коагуляции (температура, pH), изучить влияние на эффективность процесса очистки дозы реагента, pH среды, температуры. Экспериментальные исследования были проведены на крупномасштабных моделях воды с использованием торфа, отобранного из ложа будущего водохранилища Березовской ГРЭС-1.

С целью выбора наиболее эффективного коагулянта была проведена коагуляция воды модели №1 различными реагентами, а именно $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$ дозой от 25 до 200 мг/л в пересчете на ионы Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} соответственно, с подщелачиванием раствором NaOH до требуемой величины pH и добавлением полиакриламида дозой 1 мг/л. Результаты реагентной обработки модели воды минеральными коагулянтами с последующим отстаиванием и фильтрованием приведены в табл. 1.

Результаты исследований показали, что наибольшей глубины очистки (остаточная окисляемость до 3 мг O_2 /л) можно добиться при обработке воды сульфатом