

ISSN 0321-2653

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ РЕГИОН

ПРОБЛЕМЫ СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ. Часть 2

ТЕХНИЧЕСКИЕ
НАУКИ **2006** Приложение № 13

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ РЕГИОН

Регистрационный номер 011020
Комитета Российской Федерации по печати
Научно-образовательный и прикладной журнал
Издается с 1973 г.
Приложение № 13. 2006 г.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

СОДЕРЖАНИЕ

НОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

<i>Пуресев А.И., Ленихова В.А., Сорокин Н.П.</i> Акустический спектрально-тембровый неразрушающий контроль композиционных материалов	5
<i>Кирнев А.Д., Ужахов М.А., Несветаев Г.В., Мальцев Е.В.</i> Перспективы получения высокопрочного керамзитобетона с использованием тепла остывающего керамзита в монолитном и сборном строительстве	7
<i>Кирнев А.Д., Ужахов М.А., Несветаев Г.В., Мальцев Е.В.</i> Исследование структуры керамзитобетона на горячем заполнителе	12
<i>Кирнев А.Д., Ужахов М.А., Несветаев Г.В., Мальцев Е.В.</i> Высокопрочные керамзитобетоны на горячем заполнителе	18
<i>Чернобровкин Г.Я., Ефанова И.А., Батиенков В.Т.</i> Ограждающие легкобетонные конструкции с повышенными теплозащитными свойствами	23
<i>Чернобровкин Г.Я., Чернобровкин Г.Г.</i> Назначение оптимальных составов бетона на модифицированных цементах	26
<i>Авакян А.Г.</i> Проблемы активации бетонной смеси при производстве ячеистых бетонов	29
<i>Маслов П.С., Авакян А.Г., Цепяев С.А.</i> Активированный ячеистый бетон	31
<i>Гныря А.И., Есаулов В.А., Коробков С.В.</i> О причинах движения влаги в бетоне	34
<i>Зубков А.Ф.</i> Влияние теплофизических свойств материалов на технологию строительства покрытий из горячих асфальтобетонных смесей	39
<i>Ткачев А.Г., Ткачева О.Н., Гузий В.А., Елисеенко С.Н.</i> Теплоизоляционная пенокерамика	41

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, СООРУЖЕНИЯ И АППАРАТЫ ПО ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

<i>Земченко Г.Н.</i> Очистка воды от сульфат-ионов реагентным методом	43
<i>Рождов И.Н., Моисеенко Н.Г., Рождов И.И.</i> О гидравлическом расчёте кольцевой водопроводной сети	46
<i>Линевич С.Н., Силаева Е.П., Миргородская С.В.</i> Оценка эффективности коагуляционной обработки донской воды по изменению электрокинетического потенциала (ζ – потенциала)	48
<i>Фесенко Л.Н., Шевцов С.В., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И.</i> Исследование очистки высококонцентрированных сероводородных вод с использованием гидроксида железа и кислорода воздуха	51
<i>Турынский И.П.</i> Основные направления в озонаторостроении	57
<i>Прокопенко А.И.</i> Стратегия восстановления городских водопроводных и водоотводящих сетей	60
<i>Прокопенко А.И.</i> О современных способах ремонта и восстановления трубопроводов	63

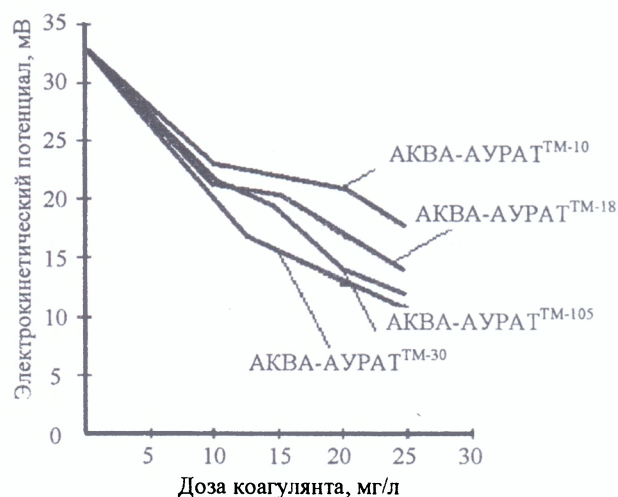


Рис. 3. Изменение электрокинетического потенциала (ξ-потенциала) в зависимости от дозы и вида коагулянта

Анализ графика позволяет сделать следующие выводы:

1. Наиболее эффективным типом коагулянта ОХА при коагуляционной обработке донской воды является среднеосновной коагулянт ОХА марки АКВА-АУРАТ™-30.
2. При коагуляции донской воды коагулянтом ОХА АКВА-АУРАТ™-30 появляется возможность улучшить санитарно-бактериологические показатели воды и снизить дозу коагулянта в 1,5 раза в сравнении с другими типами ОХА.

*Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)*

27 октября 2006 г.

УДК 628.1.036.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СЕРОВОДОРОДНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА И КИСЛОРОДА ВОЗДУХА

© 2006 г. Л.Н. Фесенко, С.В. Шевцов, А.Ю. Черкесов, С.И. Изнatenко

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-}) достаточно часто встречается в природных (подземных) водах, сточные воды многих производств зачастую также могут содержать сульфиды и сероводород, причем иногда в весьма значительных количествах. Очистка воды от сероводорода совершенно необходима ввиду его крайне высокой токсичности и агрессивности по отношению к стали, бетону и многим другим материалам.

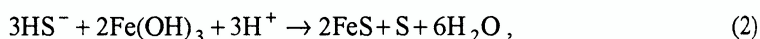
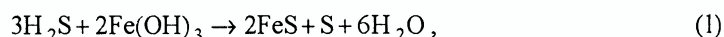
Анализ существующих методов извлечения из воды сероводорода показывает, что большинство из них основано на протекании окислительно-восстановительных процессов, сущность которых сводится к окислению сероводорода и переводу его в менее ак-

тивные соединения в виде элементарной серы S^0 или ее 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 быстроте протекания процесса, экологичности (отсутствие выбросов молекулярного H_2S в атмосферу) и др., эти методы, однако, требуют и потребления окислителей (озона, перманганата калия, хлора, перекиси водорода и др.), что делает весьма дорогостоящими данные технологии, особенно в условиях очистки высококонцентрированных сульфидсодержащих вод, например таких, как сульфидно-щелочные стоки (СШС) от переработки высокосернистой нефти, в которых концентрация сероводорода достигает до 20–50 г/л. В этой связи представляется целесообразным для окисления сульфидов использование атмосферного кислорода как наиболее доступного и дешевого окислителя, поскольку основные затраты в данном случае связаны только с компрессией воздуха. Однако процесс окисления в отсутствие катализаторов 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 его валентного состояния. Ион металла здесь работает как переносчик электронов с сульфид-ионов на кислород, попеременно восстанавливаясь сульфид-ионом и окисляясь кислородом.

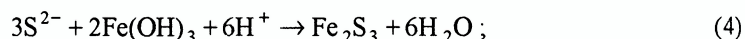
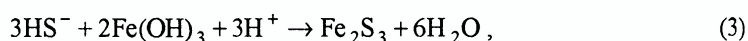
Как представляется, весьма перспективным для очистки высококонцентрированных сероводородных вод является метод их обработки гидроксидом железа с последующей регенерацией образовавшегося сульфида (или трисульфида) железа продувкой воздухом с образованием опять-таки $Fe(OH)_3$ и который вновь используется в процессе водоочистки.

При этом протекают реакции:

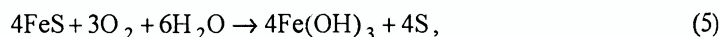
– связывание сероводорода
в кислой и нейтральной средах



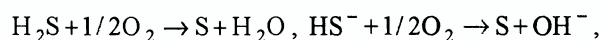
в нейтральной и щелочной средах



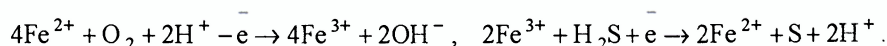
– регенерация сульфида железа



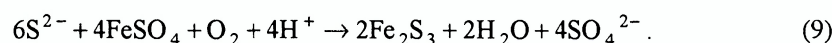
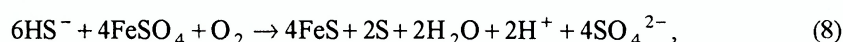
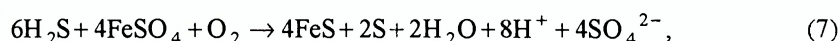
Этот метод, впервые предложенный Д. Андерсеном, Д.П. Козыревым, П.Г. Купцовым [2], также привлекателен и тем, что помимо многократного использования одного и того же гидроксида железа параллельно протекают и реакции каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в присутствии железа



которое попеременно принимает двух- и трехвалентное состояние:



Вместе с тем, данный процесс детально до конца не изучен, все ссылки на него в литературе [3, 4] носят рекомендательный характер к его применению с указаниями о необходимости проведения лабораторных и полупроизводственных исследований, в том числе кинетики и продуктов реакций окисления сероводорода кислородом воздуха при катализе соединениями железа; особенностей извлечения из водной фазы нерастворимых железо - и серосодержащих веществ, определения оптимальных количеств гидроксида железа и интенсивности (расхода) подаваемого воздуха и т. д. В этой связи авторами в химической лаборатории НПП «Экофес» были проведены предварительные исследования метода каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в присутствии гидроксида железа в стационарных условиях. В качестве исследуемой была принята искусственно приготовленная вода с суммарной концентрацией сульфидов $1,0 \text{ г/дм}^3$ и $\text{pH} = 12,1 - 12,3$ (аналог СИЦС ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»). Гидроксид железа в систему вводим путем добавления в исходную сероводородную воду сульфата железа (II) (первый цикл). В результате гидролиза FeSO_4 образуется Fe(OH)_3 , который взаимодействует с сероводородом по следующим суммарным реакциям:



При последующей продувке образующейся системы воздухом протекают реакции (5) и (6). Далее, осадок Fe(OH)_3 отделяется от воды отстаиванием и добавляется в очередной объем сероводородной воды с протеканием реакций (1) – (4) и т.д. (т.е. второй и последующие циклы).

Первый цикл: в модельную воду объемом 250 мл добавляли 10 %-й FeSO_4 в количестве 1,75 от стехиометрической, рассчитанной по реакции (9), т.е. $3,17 \times 1,75 = 5,55 \text{ г FeSO}_4 / \text{г S}^{2-}$ (13,86 мл 10 % FeSO_4 на 250 мл сероводородной воды). Раствор приобретал интенсивную черную окраску. Образующуюся суспензию Fe_2S_3 продували воздухом с подачей 6 – 8 л/мин на 1 л воды. Момент полного окисления Fe_2S_3 в Fe(OH)_3 фиксировали по изменению редокс-потенциала (Eh) и pH системы во времени аэрации, т.е. до их не изменяющихся значений, а также по характерной устойчивой оранжевой окраске, не меняющейся в течение 2 – 5 мин. В последующих циклах также фиксировали величины pH и Eh во времени аэрационной обработки воды.

Второй и последующие циклы: после отстаивания осветленную воду сливали сифоном, а осадок $\text{Fe(OH)}_3 + \text{S}$ использовали в последующих циклах. Всего было отработано 17 циклов с одной и той же гидроокисью железа.

Также было установлено, что после 4 – 5 циклов начиналась интенсивная флотация серы в пенном слое, которая оседала на стенках цилиндра над уровнем воды, т.е. образующаяся в процессе водообработки элементная сера достаточно легко отделяется от суспензии Fe(OH)_3 пенной флотацией, что упрощает процесс её последующей утилизации.

На рис. 1 представлены графики изменения значений pH и Eh во времени аэрации (2-й цикл), на которых можно выделить четыре характерных участка:

I – связывание сероводорода в сульфид железа, участок характеризуется относительно резким изменением pH и Eh воды, окраска раствора интенсивно черная, протекают реакции (1) – (4);

II – участок характеризуется стабильностью процесса с низкой скоростью изменения pH и Eh, окраска раствора черно-зеленая, завершение реакций (1) – (4);

III – окисление сульфида железа кислородом воздуха с образованием элементарной серы, которая появляется в пенном слое, происходит быстрое изменение окраски из темно-бурой до оранжевой, протекание реакций (5) – (6);

IV – стабилизация процесса, окончание регенерации сульфида железа, завершение реакций (5) – (6).

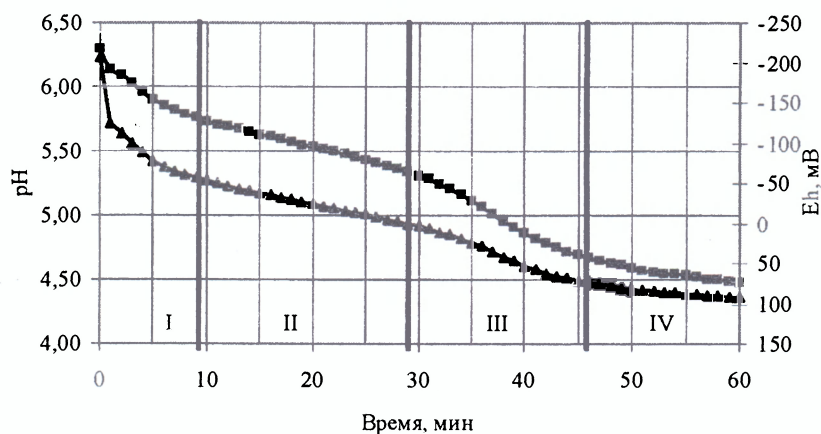
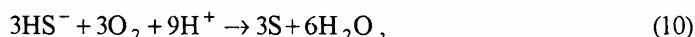


Рис. 1. Динамика изменения pH (▲) и Eh (■) во времени аэрации

Весь процесс может быть описан в виде следующей суммарной реакции:

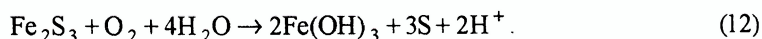
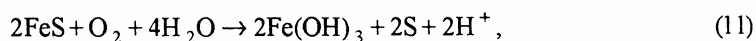


железо при этом меняет свое валентное состояние и попеременно находится в форме FeS и Fe(OH)₃.

Для протекания реакции (2) – (4) или, суммарной (10), необходимо присутствие в воде протона, т.е. требуется подкисление воды (в противном случае, как это было установлено, реакции (2) – (4) не протекают и окраска раствора остается черной даже спустя трехчасового аэрирования воды).

Как оказалось, доза кислоты, необходимая для возможно быстрого протекания реакций (2) – (4) имеет весьма существенное значение на продолжительность цикла (участок II). Стехиометрическая доза кислоты (серной), рассчитанная по реакциям (2) – (3), составляет 1,47 г H₂SO₄ на 1 г сульфида. На рис. 2 показано, что для нормального протекания процесса достаточно 0,6 от стехиометрической дозы H₂SO₄ и дальнейшее ее увеличение существенной роли на скорость течения реакции не оказывает (все графики на рис. 2 представлены для вторых циклов обработки при дозе FeSO₄ 1,75 от стехиометрической). Однако последующее снижение дозы H₂SO₄ резко тормозит скорость взаимодействий в системе сульфид – сульфид железа – гидроксид железа и регенерации FeS (Fe₂S₃) не происходит или процесс протекает крайне медленно (реакции (5) – (6), участок III).

Из графиков, представленных на рис. 1, видно, что процесс, описываемый реакциями (5) – (6) сопровождается снижением pH среды, т.е. выделяется ион H⁺ и окисление сульфида железа в данном случае происходит не по реакциям (5) – (6), как это приводится в литературных источниках [5], а в соответствии с реакциями:



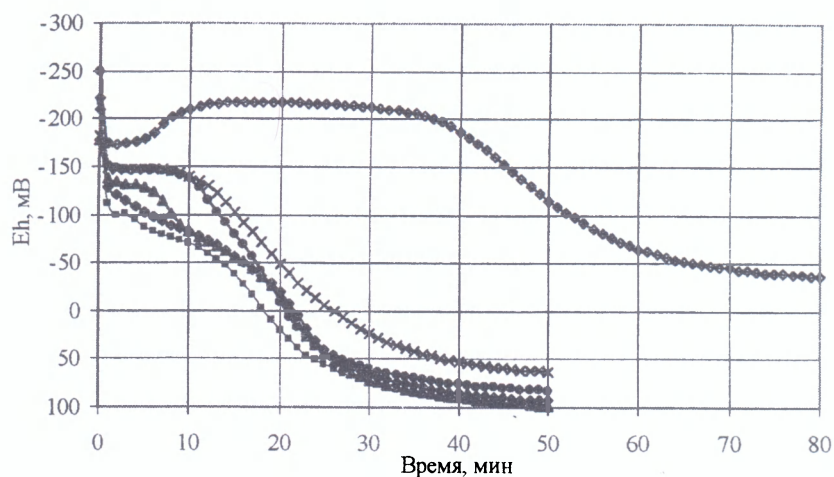
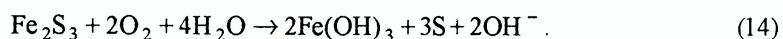
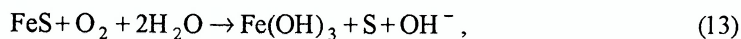


Рис. 2. Динамика изменения Eh системы во времени аэрации в зависимости от дозы кислоты:
 — $\diamond$ — $D_k = 0,50$ стех.; — $\times$ — $D_k = 0,60$ стех.; — $\bullet$ — $D_k = 0,70$ стех.; — $\blacktriangle$ — $D_k = 0,80$ стех.;
 — $\blacklozenge$ — $D_k = 1,00$ стех.; — $\blacksquare$ — $D_k = 1,10$ стех.

При недостатке же кислоты, как это было установлено, окисление сульфида железа наоборот сопровождается подщелачиванием среды и в данном случае имеют место следующие реакции:



Динамика изменения pH во времени аэрации в зависимости от дозы кислоты представлена на рис. 3 в виде графиков, из которых следует, что в зависимости от дозы добавленной кислоты могут иметь место как реакции (11) – (12), так и (13) – (14).

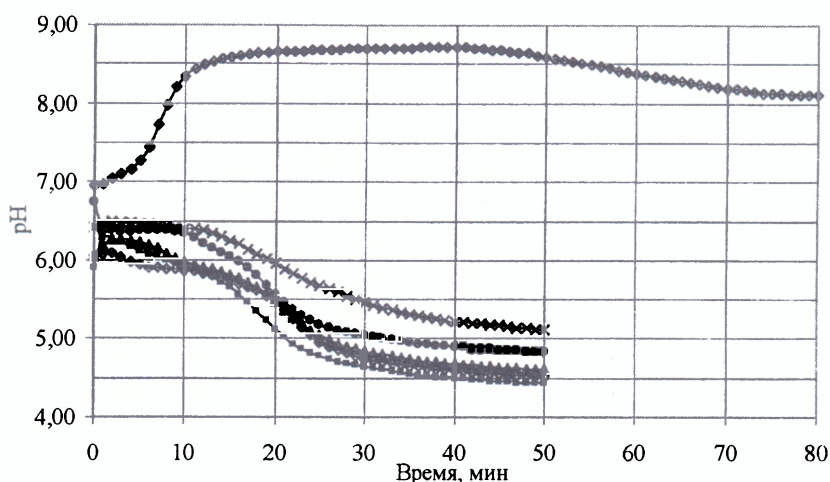


Рис. 3. Динамика изменения pH системы во времени аэрации в зависимости от дозы кислоты:
 — $\diamond$ — $D_k = 0,50$ стех.; — $\times$ — $D_k = 0,60$ стех.; — $\bullet$ — $D_k = 0,70$ стех.; — $\blacktriangle$ — $D_k = 0,80$ стех.;
 — $\blacklozenge$ — $D_k = 1,00$ стех.; — $\blacksquare$ — $D_k = 1,10$ стех.

Представлялось также интересным установить влияние дозы гидроксида железа на скорость протекания взаимодействий в интервале 1,75 – 3,5 от стехиометрической, результаты данной серии экспериментов представлены в виде графиков на рис. 4, из которых следует, что количество гидроксида железа на скорость протекания реакций заметного влияния не оказывает и весь процесс завершается в течение 40 – 45 мин аэрации (графики построены для вторых циклов водообработки).

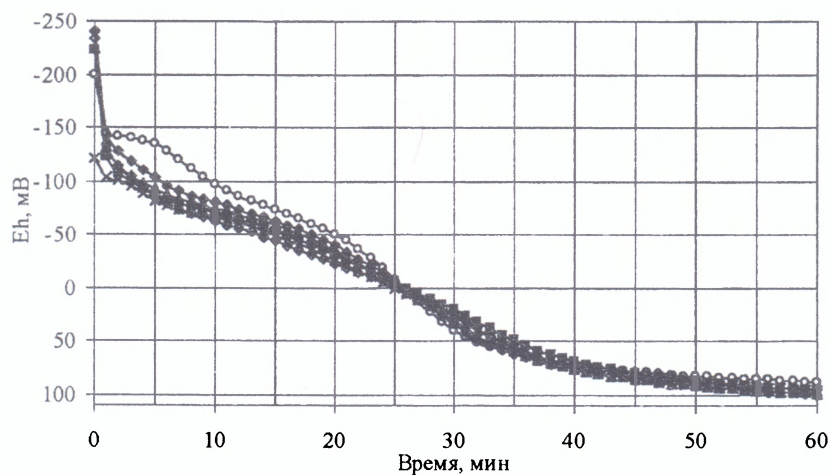


Рис. 4. Динамика изменения Eh системы во времени аэрации в зависимости от дозы железа: $\circ$ — $D_{ж} = 1,75$ стех.; $\blacklozenge$ — $D_{ж} = 2,00$ стех.; $\blacksquare$ — $D_{ж} = 2,25$ стех.; $\blacktriangle$ — $D_{ж} = 2,50$ стех.; $\times$ — $D_{ж} = 2,75$ стех.; $\blacklozenge$ — $D_{ж} = 3,50$ стех.

Проведенные исследования характеризуют процесс удаления из воды сероводорода в стационарных условиях и требуют своего продолжения для изучения кинетики протекающих взаимодействий в динамике (в проточном режиме). Тем не менее, настоящие исследования подтверждают принципиальную возможность обработки высококонцентрированных сероводородных вод с многократным использованием одного и того же гидроксида железа, а также дают представления об оптимальном расходе кислоты и дозе железа, вводимых в систему и необходимых для нормального протекания процесса.

Литература

1. Линевиц С.Н. Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод. М., Стройиздат. 1987. 87 с.
2. Козырев Д.П., Купцов И.Г. Удаление сероводорода из артезианских вод посредством гидрата окиси железа с последующей их регенерацией. М., 1946.
3. Апелъцин И.Э., Левентон О.А. Очистка дренажных вод от сероводорода методом его поглощения гидроокисью железа // Промышленность горнохимического сырья: сб. ст. М., 1971.
4. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. М.: Стройиздат, 1975. 158 с.
5. Клячко В.А., Апелъцин И.Э. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения. М., Стройиздат. 1962. С. 691–693.

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт);
ООО НПП «Экофес», г. Новочеркасск

27 октября 2006 г.