



15 ЛЕТ В РОССИИ

400 кг/ч озона –
производительность оборудования «Озония»,
поставленного с 1997 г. в РФ и СНГ

ОЗОНИЯ



Озонаторы серии XF
14–250 кг/ч озона



Озонаторы серии CFV
1–30 кг/ч озона



Озонаторы серии CFS
40–1000 г/ч озона



Озонаторы серии TOG
1–45 г/ч озона

Группа «Озония» –
лидирующий
в мире разработчик
и производитель
озонаторного
и ультрафиолетового
оборудования

«ЭКВАТЭК–2012» –
наш стенд 14B12.2

ООО «Озония»

603155, Нижний Новгород, Большая Печёрская ул., д. 26, оф. 807
Тел./факс: (831) 434-16-28, 434-25-89, e-mail: o3@ozonia.ru

Подробная информация – на наших сайтах
www.ozonia.ru и www.ozonia.com

СОДЕРЖАНИЕ

ООО «ОЗОНИЯ» – 15 ЛЕТ

Солнцев В. В., Шафит А. Я., Ромашкин А. В.,
Шувалов В. И., Тарханова И. Ю. Применение
озонаторного оборудования при очистке
природных вод Крайнего Севера 4

Кноер П., Бюхлер М., Пуассон А., Чепурнов А. В.
Низкотемпературная двухступенчатая сушка
осадка сточных вод 7

В РОССИЙСКОЙ АССОЦИАЦИИ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ

Экологический совет РАВВ 14

«ТЕХНОВОД–2012»

Алексеева Л. П., Курова Л. В. Особенности
применения органических катионных
флокулянтов при очистке воды поверхностных
водоисточников 20

Журба М. Г., Говорова Ж. М., Гандурина Л. В.,
Говоров О. В., Елюков М. В. Интенсификация
процессов очистки маломутных цветных вод
в осветлителях со взвешенным осадком
(часть 1) 28

Фомина В. Ф., Фомин В. П. Эффективность
очистки маломутной цветной воды
в напорных флотаторах 37

Гетманцев С. В., Гандурина Л. В., Сычев А. В.
Сравнение эффективности алюмосодержащих
коагулянтов при очистке мутных речных вод 44

Болдырев К. А., Кузьмин В. В., Куранов Н. П.,
Билек Ф. Геохимическое моделирование
внутрипластового обезжелезивания
и демангации подземных вод 49

Селюков А. В., Рафф П. А. Обескремнивание
подземных вод на сооружениях
обезжелезивания-демангации 57

Гандурина Л. В., Андрияш Е. Н., Ловлин В. М.
Эффективность флотофлокуляционной очистки
производственно-дождевых нефтесодержащих
сточных вод 62

Фесенко Л. Н., Черкесов А. Ю., Игнатенко С. И.,
Костюков В. П. Совершенствование технологии
очистки высококонцентрированных сульфидных
сточных вод 67

Гандурина Л. В., Потапова Л. В. Осаждающая
способность коагулянта «АКВА-АУРАТ™30»
в присутствии гидроксида кальция при очистке
воды 74

CONTENTS

OZONIA, LTD. – 15 YEARS

Solntsev V. V., Shafit A. Ya., Romashkin A. V.,
Shouvalov V. I., Tarkhanova I. Yu. The use
of ozonation equipment for natural water treatment
at the Far North 4

Knoer P., Buechler M., Poisson A., Chepurnov A. V.
Low-temperature two-stage wastewater sludge
drying 7

AT THE RUSSIAN WATER & WASTEWATER ASSOCIATION (RWVA)

RWVA Environmental Council 14

«TECHNOVOD–2012»

Alexeeva L. P., Kourova L. V.
The specific features of using organic
cationic flocculants in surface water
treatment 20

Zhourba M. G., Govorova Zh. M., Gandourina L. V.,
Govorov O. B., Yelyukov M. V. Intensification
of low-turbidity colored water treatment
in a sludge blanket clarifier
(part 1) 28

Fomina V. F., Fomin V. P. The efficiency
of low turbidity colored water treatment
in dissolved-air flotation units 37

Getmantsev S. V., Gandourina L. V., Sychev A. V.
Comparison of aluminium-containing coagulant
efficiency in turbid river water purification 44

Boldyrev K. A., Kouzmin V. V., Kouranov N. P.,
Bilek F. Geochemical simulation
of intraformational deironing and demanganation
of ground water 49

Selyukov A. V., Raff P. A. Desiliconization
of ground water at the deironing-demanganization
facilities 57

Gandourina L. V., Andriyash E. N., Lovlin V. M.
The efficiency of flotoflocculation
treatment of industrial storm oil
effluents 62

Fesenko L. N., Tcherkesov A. Yu., Ignatenko S. I.,
Kostyukov V. P. Improving the technology
of strong sulfide wastewater
treatment 67

Gandourina L. V., Potapova L. V. Precipitating
capacity of AQUA-AURAT™30 coagulant
in water treatment in the presence
of calcium hydroxide 74



Совершенствование технологии очистки высококонцентрированных сульфидных сточных вод

Л. Н. ФЕСЕНКО¹, А. Ю. ЧЕРКЕСОВ², С. И. ИГНАТЕНКО³, В. П. КОСТЮКОВ⁴

¹ Фесенко Лев Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Водное хозяйство предприятий и населенных мест», Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)

346428, Россия, г. Новочеркасск Ростовской области, ул. Просвещения, 132, тел.: (8635) 25-53-34, e-mail: vhrpnt@vh.srstu.novoch.ru

² Черкесов Аркадий Юльевич, аспирант, Южно-Российский государственный технический университет
Тел.: (8635) 25-53-34, e-mail: vhrpnt@vh.srstu.novoch.ru

³ Игнатенко Сергей Иванович, кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе, ООО НПП «ЭКОФЕС»

346400, Россия, г. Новочеркасск Ростовской области, Баклановский проспект, 200В, тел.: (8635) 26-56-13, e-mail: 65613@mail.ru

⁴ Костюков Владимир Павлович, кандидат технических наук, главный инженер, ООО «ПНИИВуВ»

344000, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Серафимовича, 45/54а, к. 31, тел.: (863) 226-27-91, e-mail: pniiviv@bk.ru

Предложены теоретически обоснованные пути совершенствования технологии обезвреживания сернисто-щелочных сточных вод, образующихся в технологических циклах кожевенных предприятий, при газодобыче, нефтеочистке и др. Развитие метода железокаталитического окисления сульфидов с регенерацией циркулирующего в технологии очистки стоков гидроксида железа кислородом воздуха является перспективным направлением для реализации возможности регенерируемой технологии, полностью устраняющей промышленные выбросы сероводорода в окружающую среду.

Ключевые слова: сернисто-щелочные сточные воды, сульфиды, пилотная установка, железокаталитическое окисление, регенерация, утилизация.

The theoretically justified ways of improving the technology of deactivation of sulfide-alkaline wastewater generated in the tannery process cycle, during gas production, oil refining etc. are suggested. The development of ferro-catalytic sulfide oxidation with atmospheric oxygen regeneration of iron hydroxide that is circulating in the wastewater treatment process is a perspective direction in the management of recycled technology potential that ensures complete elimination of industrial emissions of hydrogen sulfide to the environment.

Key words: sulfide-alkaline wastewater, sulfides, pilot plant, ferro-catalytic oxidation, regeneration, utilization.

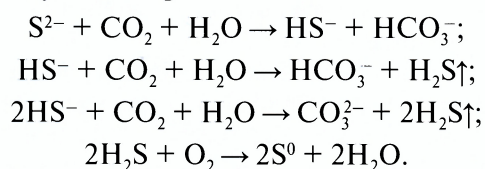
Высококонцентрированные сероводородные воды, как правило, имеют антропогенное происхождение и являются стоками различных производств. Промышленные стоки заводов черной металлургии, коксохимических заводов, газогенераторных станций, производства искусственного волокна, дренажные воды горно-химических комбинатов обычно содержат от 4 до 5000 мг/л сероводорода [1]. Наиболее концентрированные по сероводороду сточные воды образуются при переработке сернистой и высокосернистой нефти. Например, на ООО «Томскнефтехим» технологические конденсаты ряда производств содер-

жат до 2–7 г/л сероводорода. Такие стоки крайне токсичны и агрессивны по отношению к стали, бетону и другим материалам.

В настоящее время сернисто-щелочные стоки большинства отечественных предприятий нефтеоргсинтеза сбрасываются без локальной очистки в сернисто-щелочную канализацию, затем смешиваются с остальными стоками второй системы канализации, проходят механическую и физико-химическую очистку, затем подаются на сооружения биологической очистки либо сбрасываются в водоемы. Ужесточение требований местных органов исполнительной власти в части

нормирования качества сточных вод, разрешенных к сбросу в систему бытовой канализации, ставит проблему сернисто-щелочных стоков, как наиболее значимую, в перечень экологических рисков, а ее решение — в ряд безотлагательных.

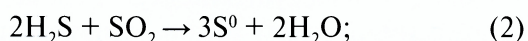
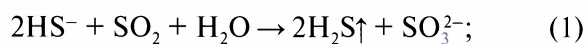
Физический метод очистки воды от сероводорода заключается в переводе молекулярно растворенного H_2S из водной системы в газовую фазу. Для этого необходимо создание большой площади поверхности раздела фаз (вариант пленочной или пенной дегазации), повышение температуры воды (термическая деаэрация) либо понижение давления до уровня, при котором вода закипает без дополнительного подогрева (вакуумная дегазация). Однако в сернисто-щелочных стоках ($\text{pH} > 12$) сероводород преимущественно находится в виде сульфида S^{2-} и гидросульфида HS^- . Для его перевода в молекулярную форму H_2S с целью последующей дегазации необходимо подкисление воды до pH 5 и ниже. Для подкисления сульфидных вод могут использоваться технические кислоты (серная или соляная), либо кислые компоненты (CO_2 , SO_2) в составе искусственных газов или парогазовых смесей, а также отходящих дымовых газов энергетических установок. Процесс карбонизации стоков описывается следующими реакциями:



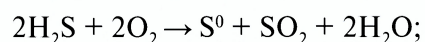
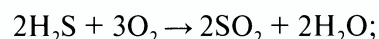
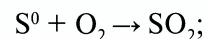
Недостатками данного метода являются: отсутствие утилизации серы, значительный расход окиси углерода на карбонизацию сернисто-щелочных стоков (отношение количества CO_2 к количеству сернисто-щелочных стоков до 100:1), неудовлетворительное качество очищенной воды на выходе, а также попадание диоксида серы в атмосферу при сжигании сероводорода. В связи с этим необходимы поиск, изучение и внедрение более совершенных и экологичных технологий обработки данной категории стоков.

Обработка сульфидных вод сернистым газом, как правило, реализуется в замкнутых технологиях (жидкофазный процесс Клаусса), включающих:

дегазацию молекулярного сероводорода или окисление его диоксидом серы до элементарной серы



окисление (сжигание) сероводорода или S^0 до SO_2



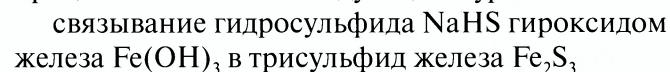
утилизацию и повторное использование SO_2 в качестве окислителя или подкислителя сульфидной воды [реакции (1) – (2)].

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

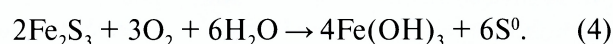
Большинство методов извлечения сероводорода из воды основано на окислении и переводе его в менее активные соединения — в элементарную серу S^0 или ее окислы $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др. [2]. Достоинствами окислительных технологий являются: быстрое протекание процесса, экологичность (отсутствие выбросов молекулярного H_2S или продуктов его сгорания в атмосферу) и др. Однако эти методы требуют использования окислителей (озона, перманганата калия, хлора, перекиси водорода), что делает их весьма дорогостоящими, особенно в условиях очистки высококонцентрированных сероводородных вод.

Использование для окисления сульфидов атмосферного кислорода практической значимости не имеет, поскольку в отсутствие катализаторов процесс окисления протекает крайне медленно [3]. Для активации окисления H_2S могут применяться как гетерогенные, так и водорастворимые катализаторы на основе соединений железа, хрома, никеля, кобальта и других металлов переменной валентности. При этом ион металла работает как переносчик электронов с сульфид-иона на кислород, попеременно восстанавливаясь сульфид-ионом и окисляясь кислородом.

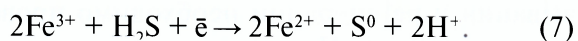
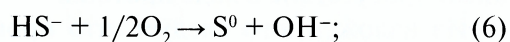
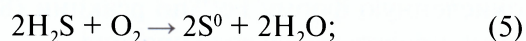
Наиболее целесообразно совмещение катализа с участием водорастворимого катализатора с одновременным связыванием сероводорода в нерастворимый сульфид металла. Особого внимания заслуживает метод обработки сероводородных вод гидроокисью железа с последующей регенерацией образовавшегося трисульфида железа продувкой воздухом с получением $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который вновь используется в водоочистке. Этот процесс описывается следующими уравнениями:



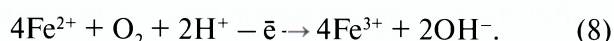
регенерация Fe(OH)_3 из Fe_2S_3



Этот метод был впервые предложен Д. Андерсеном, Д. П. Козыревым и П. Г. Купцовым [4]. Он привлекателен тем, что помимо многократного использования одной и той же гидроокиси железа параллельно протекают реакции каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в присутствии железа, которое попеременно принимает двух- и трехвалентное состояния:



Ион железа в данном случае работает как переносчик электронов с сульфид-ионов на кислород, попеременно восстанавливаясь сульфид-ионом по реакции (7) и окисляясь кислородом:



В настоящее время данный процесс до конца не изучен, и ссылки на него в литературе носят в основном рекомендательный характер [5; 6]. С целью изучения взаимодействий в системе «сульфид – сульфид железа – гидроокись железа – кислород воздуха» были проведены исследования метода каталитического окисления сероводорода атмосферным кислородом в присутствии гидроокиси железа.

На первом этапе были проведены лабораторные испытания технологии железокаталитического окисления сульфидов кислородом воздуха по схеме, представленной на рис. 1 [7]. Исследования показали, что происходит полная очистка модельной сернисто-щелочной воды (остаточная концентрация сульфидов равна нулю), а выбросы сероводорода в атмосферу минимальны (его концентрация не превышает допустимой в воздухе рабочей зоны).

В ходе исследований были установлены оптимальные параметры проведения процесса очистки:

корректировка pH до 7,5–8,5 при связывании гидросульфидов гидроксидом железа;

время пребывания очищаемой воды в смеси-теле 0,5 ч, в регенераторе 1–2 ч;

требуемая концентрация $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для достижения полного связывания гидросульфидов равна трехкратной стехиометрической дозе гидроокиси железа, рассчитываемой по реакции (3);

удельный расход воздуха для окисления сероводорода и регенерации гидроокиси железа $60 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сточной воды.

Реакция связывания сульфидов (гидросульфидов) протекает крайне медленно. Это объясняется низкой концентрацией ионов железа $[\text{Fe}^{3+}]$ (при pH исходного стока ≈ 14), что ведет к проскоку непрореагировавшего с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ сероводорода в блок отстаивания.

Концентрация ионов $[\text{Fe}^{3+}]$, необходимая для образования сульфида железа, определяется растворимостью гидроокиси железа. Из произведения растворимости гидроокиси железа

$$Pr_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

находим концентрацию ионов железа в растворе:

$$[\text{Fe}^{3+}] = Pr_{\text{Fe}(\text{OH})_3} / [\text{OH}^-]^3, \quad (9)$$

где $[\text{OH}^-]$ – концентрация ионов гидроксидов в растворе, г/л.

Концентрация ионов гидроксидов и водородных ионов связана соотношением

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

где 10^{-14} – ионное произведение воды при 25°C .

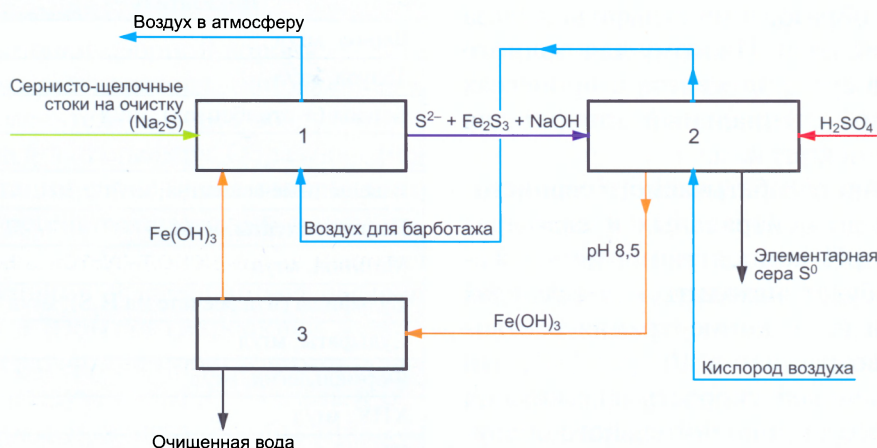


Рис. 1. Технологическая схема очистки сернисто-щелочных сточных вод с железокаталитическим окислением сульфидов

1 – блок связывания Na_2S в Fe_2S_3 ; 2 – регенератор Fe_2S_3 в $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 3 – отстойник $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Рис. 2. Опытно-производственная установка очистки сернисто-щелочных сточных вод от сульфидов

Отсюда

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/[\text{H}^+]. \quad (10)$$

После подстановки данных уравнения (10) в выражение (9) с учетом

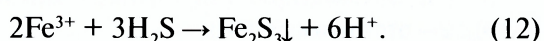
$$Pr_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}, [\text{Fe}^{3+}] = 3,8 \cdot 10^4 \cdot [\text{H}^+]^3$$

получим:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{42} \cdot [\text{H}^+]^3 Pr_{\text{Fe}(\text{OH})_3}. \quad (11)$$

Из формулы (11) видно, что концентрация ионов железа значительно зависит от pH растворов. В щелочной среде при pH 14 концентрация ионов железа составляет 10^{-38} моль/л, соответственно скорость образования сульфида железа в щелочных средах мала. Поэтому для полного связывания H_2S в сульфид железа в процессах очистки необходим специальный аппарат для увеличения времени контакта.

При подкислении обрабатываемого сернисто-щелочного стока до нейтральных и слабощелочных значений pH концентрация ионов железа в растворе будет находиться в пределах 10^{-18} – 10^{-21} моль/л (т. е. концентрация растворенного железа возрастает в 10^{17} раз [8]), что значительно увеличивает скорость образования сульфидов и не требует дополнительного оборудования для проведения реакции:



По результатам исследований также установлено, что в сернисто-щелочных сточных водах с $\text{pH} \approx 14$ реакция (4) окисления сульфида железа в гидроокись протекает крайне медленно. Это можно объяснить значительно сдвинутой в восстановительную сторону (отрицательной) величиной редокс-потенциала системы $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{--O}_2$ в щелочной среде. Поэтому для перевода Fe^{2+} в окисленную форму Fe^{3+} по реакции (8) необходимо присутствие в воде протона.

Из изложенного следует, что процессы связывания и регенерации необходимо проводить при значениях pH, меньших, чем в исходном сернисто-щелочном стоке. Этим условиям в полной мере удовлетворяет среда с $\text{pH} 8\text{--}8,5$ – нормативное требование приема сточных вод в систему бытовой канализации.

Результаты предварительных исследований легли в основу конструкции пилотной опытно-производственной установки (рис. 2). Испытания ее были проведены в ноябре 2011 г. в ООО «Томскнефтехим» на сернисто-щелочных сточных водах, образующихся при газоочистке в установке производства мономеров ЭП-300 при щелочной отмывке пирогаза в колонне К-9 от соединений серы и кислых газов. Состав сернисто-щелочных сточных вод представлен в табл. 1.

Технологическая схема работы полупроизводственной установки приведена на рис. 3. Предварительно очищенный от нефтепродуктов исходный сернисто-щелочной сток насосом-дозатором 7 подавался с расходом Q_0 в смеситель, где происходило смешение потока с гидроокисью железа, подаваемой с расходом Q_1 из отстойника насосом-дозатором 8. Время пребывания в смесителе регулировали уровнем отвода жидко-

Таблица 1

Показатель	Значение
Фенол, мг/л	40
Толуол, мг/л	20
Бензол (+ этилбензол), мг/л	275–800
pH	13–14
Взвешенные вещества, мг/л	3000–4000
Нефтепродукты, мг/л	200–1900
Метанол, мг/л	9000–12000
Сульфиды (в пересчете на H_2S), мг/л	5300–6400
Сульфаты, мг/л	7
Формальдегид, мг/л	7
ХПК, мг/л	9200–31390
Щелочность, моль/л:	
общая	0,54
гидратная	0,38
карбонатная	0,16

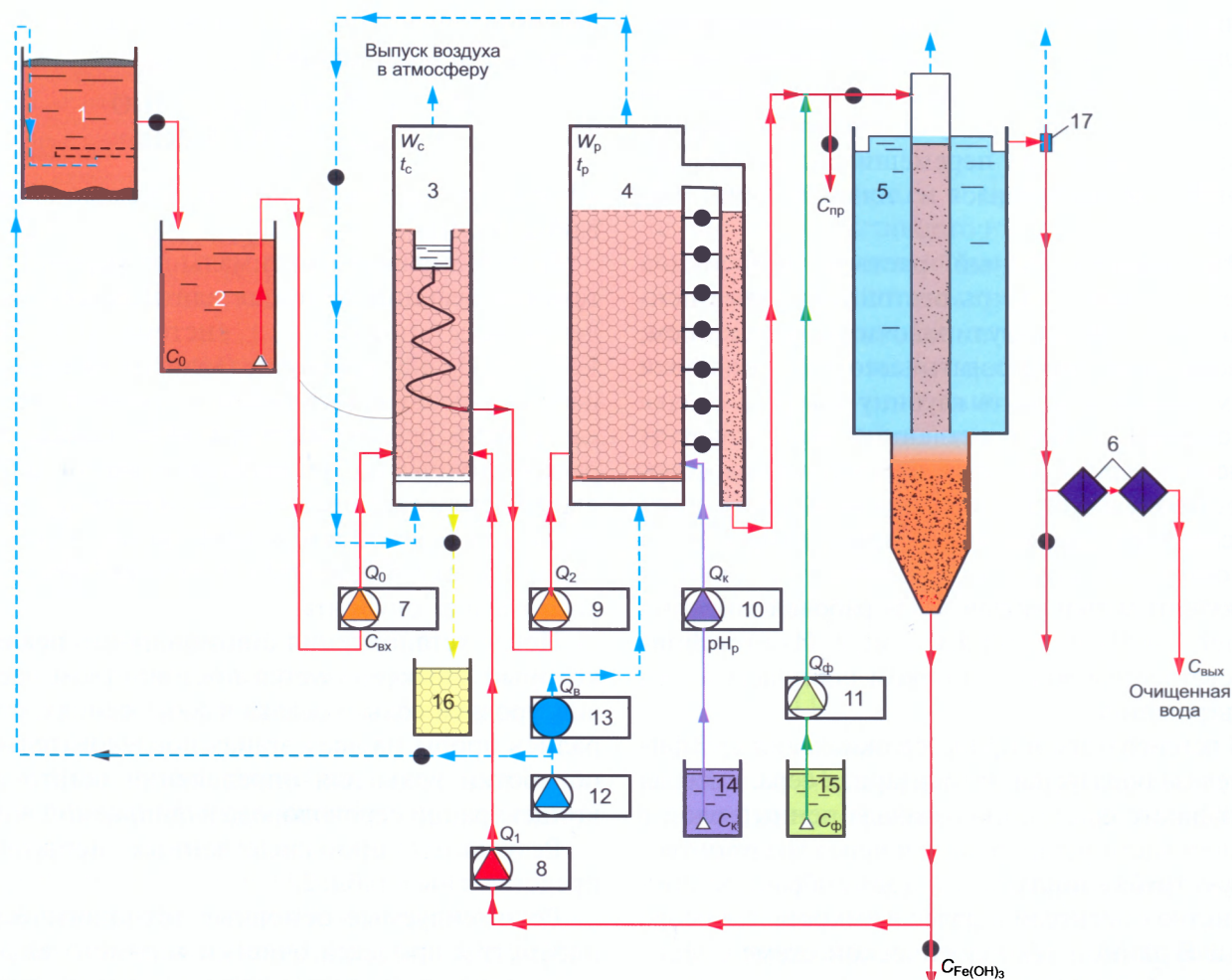


Рис. 3. Технологическая схема опытно-производственной установки очистки сернисто-щелочных сточных вод от сульфидов

1 – емкость с исходным сернисто-щелочным стоком, оборудованная системой перемешивания и отводом стока со среднего уровня; 2 – расходная емкость стока, предварительно очищенного от механических примесей; 3 – колонна (смеситель) для смешения стока с гидроокисью железа; 4 – регенератор (реактор-окислитель) для перевода сульфида железа в гидроокись железа и серу; 5 – отстойник для отделения гидроокиси железа; 6 – узел фильтрования очищенной воды (два последовательно работающих сетчатых фильтра тонкой очистки); 7 – насос подачи исходной сернисто-щелочной воды на установку; 8 – насос подачи гидроокиси железа в смеситель; 9 – насос подачи образовавшейся железокаталитической смеси в регенератор; 10 – насос дозирования кислоты в регенератор; 11 – насос дозирования флокулянта в трубопровод перед отстойником; 12 – вихревая воздуходувка; 13 – счетчик расхода воздуха; 14 – расходная емкость серной кислоты; 15 – расходная емкость флокулянта; 16 – емкость для серной пены; 17 – воздухоотделитель

сти (высотой установки сборной воронки). Воздух, отходящий из регенератора, направлялся в нижнюю часть смесителя и через воздухоотделитель сбрасывался в атмосферу. Образующаяся в результате флотации серная пена отводилась с верхнего уровня регенератора специальным патрубком.

Насосом-дозатором 9 смешанный раствор сульфида железа и избытка гидроокиси железа подается в регенератор, где происходит окисление кислородом воздуха сульфида железа и образование гидроокиси железа. Чтобы процесс регенерации протекал наиболее полно и при высоких скоростях, в регенераторе поддерживали заданную величину pH. Для этого регенерацион-

ный раствор подкисляли серной кислотой при помощи насоса-дозатора 10 с функцией контроля и корректировки pH. Полноту регенерации контролировали по величине Eh системы. Измерения pH и Eh в регенераторе проводили иономером ИОН-100. Для варьирования времени пребывания потока в регенераторе отвод отрегенированной гидроокиси железа осуществлялся через успокоительную трубку с патрубками, открываемыми на разных уровнях. Открытие патрубка на соответствующей отметке обеспечивало заданное время.

Подача воздуха в регенератор производилась вихревой воздуходувкой 12 с контролем объема подаваемого воздуха газовым счетчиком 13. Рас-

ход воздуха регулировали частотным преобразователем. Прошедший через регенератор воздух отводился в смеситель через штуцер в верхней части регенератора. Воздух в смесителе предназначался только для перемешивания раствора, его избыток сбрасывался из нижней части смесителя.

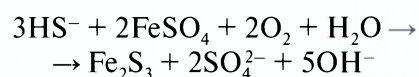
Отрегенерированный раствор гидроокиси железа поступал внутрь отстойника через центральную трубу с регулировочным креплением, позволяющим варьировать высоту ее установки и тем самым изменять глубину выпуска осадка в отстойник. Сбор осветленной воды осуществлялся по периметру верха отстойника водосборным лотком с зубчатым водосливом. Для лучшего осаждения гидроокиси железа в трубку перед отстойником насосом-дозатором *11* вводили флокулянт марки «Zetag 8185» рабочей концентрацией 0,005% и дозой 0,5–2 мг/л. Из отстойника осветленная вода самотеком поступала в узел фильтрования.

В регенераторе в процессе окисления сульфида железа образуется элементарная сера, которая в результате флотации создавала пенный слой в верхней части регенератора и через воздухоотводящую трубку поступала в подмембранное пространство смесителя и далее в емкость для сбора пены. В данной технологической схеме смеситель выполняет также роль щелочного поглотителя газообразного сероводорода, который может образовываться и выделяться в газовую фазу при подкислении регенерационного раствора.

Содержание сульфидов в предварительно очищенном от нефтепродуктов сернисто-щелочном стоке колебалось в диапазоне 1,2–2,3 г/л и зависело от качества подаваемого на пиролиз углеводородного сырья.

Для первоначальной наработки в установке необходимого объема гидроокиси железа в сернисто-щелочной сток перед смесителем ввели 5-процентный раствор FeSO_4 в трехкратном

стехиометрическом количестве, рассчитанном по реакции (суммарной):



с последующей продувкой воздухом до образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Для установления оптимальных условий протекания реакции железокаталитического окисления-восстановления в системе $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\text{S}^0-\text{O}_2$ на установке меняли следующие параметры технологического процесса (с последующим пересчетом в удельные показатели): расход сточных вод на установку; расход циркулирующего в системе раствора гидроокиси железа; расход воздуха; время пребывания обрабатываемого стока в смесителе и регенераторе; дозы кислоты и флокулянта.

После установления стационарного режима, который характеризуется постоянством расходов, уровней воды и осадка в сооружениях, отбирались пробы на всех этапах последовательной обработки воды для определения остаточных концентраций сероводорода в очищаемой воде.

Результаты производственных испытаний представлены в табл. 2.

Рекомендуемые основные технологические параметры процесса очистки сернисто-щелочного стока, полученные при испытаниях пилотной установки, приведены в табл. 3.

По результатам экспериментальных исследований установлено, что процесс полной очистки сернисто-щелочного стока от сульфидов протекает при соотношении объема Q_0 подаваемой на очистку воды и объема Q_1 осадка гидроокиси железа (1:1)÷(2:1) при pH в регенераторе ~ 8,5 и расходе воздуха ~ 70 м³/м³ сточной воды. Проскок сульфидов в очищенной воде наблюдался с увеличением соотношения расходов Q_0/Q_1 более чем 2:1, эффективность очистки воды от сульфидов в этом случае составляла 97,5%.

Таблица 2

Расход стока, л/ч	Расход осадка, подаваемого в смеситель, л/ч	Расход воздуха, м³/ч	pH в регенераторе	Время пребывания в регенераторе, ч	Остаточная концентрация сульфидов в очищенной воде, мг/л
2	3	4	5	6	7
10	10	2	8,5	0,75	0
5,1	8	1,2	8,5	1,15	0
5,1	12	1,2	7,5	0,88	0
6,2	9	1,2	7,5	1	0
9,5	9	1,14	8,5	0,8	0
18,6	9	1,04	8	0,54	25,7

Таблица 3

Показатель	Значение
Удельный расход кислоты, г/г S ²⁻	13,96
Удельный расход воздуха, м ³ /г S ²⁻	0,054
Интенсивность подачи воздуха, л/(с·м) ²	11–14
Продолжительность отстаивания, ч	Не менее 1
Соотношение расхода подаваемого на очистку стока и расхода рециркуляции осадка	2:1
Удельный расход образующейся серной пены, л/г S ²⁻	0,018
pH в регенераторе (рекомендуемый)	8,5
Редокс-потенциал Eh (рекомендуемый), мВ	(–15)÷(+120)
Время пребывания в смесителе, мин	5–10
Время пребывания в регенераторе, мин	40–60

Анализ проб воздуха, отходящего из установки «регенератор — смеситель», свидетельствовал об отсутствии газообразного сероводорода в выбросах.

Результаты экспериментальных исследований подтвердили возможность очистки сернисто-щелочного стока от сульфидов железокаталитическим методом в промышленных условиях путем окисления сульфидов кислородом воздуха и переводом их в элементарную серу с участием в технологическом процессе циркулирующей регенерируемой гидроокиси железа.

В предлагаемой технологии нежелательно подкисление сернисто-щелочного стока серной (соляной) кислотой, что влечет за собой перенасыщение воды сульфат-(хлорид-)ионами в количестве, эквивалентном дозе кислоты. Последующий вывод сульфатов (хлоридов) из очищаемого потока вызывает значительные трудности и материальные затраты, сопоставимые с расходами на собственно десульфидизацию стока. Решением возникшей проблемы может быть карбонизация стоков свободной углекислотой перед подачей их на очистку. Процесс описывается следующими реакциями:



При этом образующаяся система «бикарбонат — вода — двуокись углерода» представляет собой буферную смесь, которая будет автоматически поддерживать величину pH в карбонизированном сернисто-щелочном стоке постоянной на стадии связывание—регенерация в пределах 7,5–8,5, что является оптимальным условием для проведения железокаталитического окисления. В результате очищенная вода будет представлять

собой бикарбонатный сток, который может быть принят на биологические очистные сооружения канализации для дальнейшей доочистки.

Выводы

Для защиты природы и предотвращения гибели биоценоза (активного ила) на биологических сооружениях очистки высококонцентрированных сульфидных сточных вод следует повсеместно внедрять установки локального обезвреживания сернисто-щелочных стоков с переводом сероводорода в состояние нетоксичной легко-транспортируемой товарной серы. Таким требованиям в полной мере отвечает технология железокаталитического окисления сульфидов с регенерацией циркулирующей в схеме очистки стоков гидроокиси железа кислородом воздуха и выводом из материального потока элементарной серы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев С. В., Карелин Я. А., Ласков Ю. М., Воронов Ю. В. Очистка производственных сточных вод. — М.: Стройиздат, 1985.
2. Линевиц С. Н. Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод. — М.: Стройиздат, 1987.
3. Золотова Е. Ф., Асс Г. Ю. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. — М.: Стройиздат, 1975.
4. Козырев Д. П., Купцов И. Г. Удаление сероводорода из артезианских вод посредством гидрата окиси железа с последующей регенерацией. — М., Гостоптехиздат, 1946.
5. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения. — М.: Стройиздат, 1962.
6. Апельцин И. Э., Левентон О. А. Очистка дренажных вод от сероводорода методом его поглощения гидроокисью железа / Промышленность горнохимического сырья. — М., 1971.
7. Фесенко Л. Н., Игнатенко С. И., Черкесов А. Ю. Применение солей железа в технологии очистки сернисто-щелочных стоков от сероводорода и серы: Тр. X Междунар. науч.-практ. конф. «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность» (13–16 ноября 2007 г.). — Кемерово, КемТИПП, СибГИУ, НГАСУ, ЗАО КВК «Экспо-Сибирь», 2007.
8. Агаев Г. А., Настека В. И., Сеидов З. Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов. — М.: Недра, 1996.