



ЯКОВЛЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Сборник докладов
научно-практической конференции,
посвященной памяти академика РАН С.В. Яковлева,
15-16 марта 2012 года, Москва

МОСКВА 2012

УДК 628

ББК 38.761.1 + 38.761.2

Я 26

Организатор конференции:

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (НИУ)

Оргкомитет конференции:

Егорычев О.О. – первый проректор – председатель;

Поддаева О.И. – начальник ЦУНИД – зам. председателя;

Гогина Е.С. – директор ИИЭСМ

**Я 26 Яковлевские чтения. Сборник докладов научно-практической конференции, посвященной памяти академика РАН С.В. Яковлева, 15–16 марта 2012 г., Москва / М-во образования и науки Росс. Федерации, ФГБОУ ВПО «Моск. гос. строит. ун-т». Москва: МГСУ, 2012. – 240 с.
ISBN 978-5-7264-0593-3**

Конференция проводилась 15–16 марта 2012 года в Московском государственном строительном университете. Рассмотрены вопросы проектирования и реконструкции систем водоснабжения и водоотведения, очистки природных и сточных вод, обработки и утилизации осадков, эксплуатации и реконструкции трубопроводных систем и насосных станций, экологической безопасности, автоматизации и ресурсосбережения в водном хозяйстве.

УДК 628

ББК 38.761.1 + 38.761.2

Ответственность за достоверность сведений, приведенных в опубликованных материалах, несут авторы статей.

ISBN 978-5-7264-0593-3

© ФГБОУ ВПО «МГСУ», 2012

СОДЕРЖАНИЕ

Состояние водной отрасли и пути повышения надежности системы водоснабжения (на примере г. Москвы)

Е.И. Пупырев, О.Г. Примин 9

Критерии оценки эффективности технологических схем водоподготовки

М.Г. Журба 23

Обескремнивание воды фильтрованием через модифицированную загрузку

Л.Н. Фесенко, Р.В. Федотов, С.И. Игнатенко 33

Ресурсо- и энергосбережение при использовании бестраншейных технологий реновации ветхих трубопроводов путем протягивания в них полимерных труб

В.А. Орлов, Е.В. Коблова 39

Экологическое нормирование биогенной нагрузки на источники питьевого водоснабжения (на примере саратовского водохранилища)

А.В. Селезнева, В.А. Селезнев, С.Ш. Сайриддинов 43

Интенсификация фильтрационной кальцинации мягких питьевых вод

Л.С. Алексеев, Г.А. Ивлева 53

Оценка экономической эффективности получения гипохлорита натрия электролизом морской воды

Л.Н. Фесенко, И.В. Пчельников 59

Критерии ресурсоэнергосбережения в водоснабжении

В.Н. Исаев 68

Повышение барьерной роли очистных сооружений г. Пензы в отношении токсичных техногенных загрязнений и одорантов

О.А. Гусева, М.М. Герасимов, А.Д. Смирнов, В.А. Смагин, П.В. Пивоваров 72

Биосорбционно-мембранная технология для предотвращения образования хлор- и броморганических соединений в воде р. Дона <i>В.Н. Швецов, К.М. Морозова, Л.Н. Фесенко, А.Ю. Скрыбин, О.В. Темерязева</i>	74
Оптимизация работы системы водоснабжения г. Новосибирск <i>А.Б. Давыдов, М.Ю. Радецкий, И.А. Колеватов</i>	77
Наилучшие доступные технологии для коммунального водоотведения <i>Д.А. Данилович</i>	85
Современные условия и проблемы реинжиниринга водохозяйственных систем крупных промпредприятий РФ (на примере ОАО КАМАЗ) <i>Ю.Ф. Эль, У. Г. Хусаинов</i>	99
О расчете производительности сооружений систем водоотведения <i>Ю.В. Воронов, Н.Л. Дерюшева</i>	101
Schneider Electric: концепция EcoStruxure применительно к решению задач водоснабжения и водоотведения <i>Н. Пупкова</i>	111
Опыт применения осадков станций водоочистки и водоподготовки для повышения продуктивности технических культур <i>М.Н. Козлов, М.В. Кевбрина, Н.М. Щеголькова, А.Я. Ванюшина, А.М. Агарёв</i>	111
Решения систем очистки сточных вод от взвешенных загрязнений <i>В.Г. Пономарёв, Я.Б. Улановский</i>	119
Определение коэффициента стока для эколого-экономической оценки сброса поверхностного стока с железнодорожной станции Толевая городского округа Самары. <i>А.К. Стрелков, С.Ю. Теплых, П.А. Горшкалев</i>	121
Технические и информационные основы охраны водных ресурсов от таяния снежных масс с городских территорий <i>М.В. Свалова, В.Г. Исаков, А.М. Непогодин, М.Ю. Дягелев, А.А. Абрамова</i>	131

Интегрированная система управления на предприятии как элемент обеспечения экологической безопасности региона (на примере ОАО «Удмуртнефть»)

Л.З. Юнусова, А.А. Коробко 134

Особенности работы центробежных насосов с переменной частотой вращения

Б.С. Лезнов 141

Экспериментально-производственные исследования железо-каталитической технологии очистки сернисто-щелочных стоков производства мономеров

Л.Н. Фесенко, А.Ю. Черкесов, С.И. Изнаutenko, В.П. Костюков ... 152

Сравнительная оценка современных условий выпуска и эффективности очистки сточных вод малых населенных пунктов на примере Вологодской области

А.А. Кулаков 163

Процессы нитрификации и денитрификации в биологической очистке сточных вод

А.С. Шеломков, Н.В. Захватаева 174

Выбор мембранных аэраторов для аэротенков с управляемыми процессами очистки.

В.И. Баженов 180

Пути совершенствования конструкций биофильтров с неподвижной и подвижной загрузкой

Ю.А. Феофанов 193

Расчет установки биологической очистки сточных вод вытеснительного типа

М.С. Белопольский, Л.М. Белопольский, Э.И. Алексеенко 194

Применение реагентной обработки сточных вод от фосфора на очистных сооружениях канализации г. Ижевска

А.Е. Татура, Я.В. Белых 197

Новый процесс очистки сточных вод от биогенных элементов при помощи дефосфатации в аноксидных условиях

М.Н. Козлов, М.В. Кевбрина, Ю.А. Николаев, Е.А. Казакова, С.И. Мойжес 200

15. Гусева Т.В. Опыт разработки практических руководств по обеспечению энергетической и экологической эффективности производств (презентация).

16. Храменков С.В. Государственное регулирование, законодательная и международная деятельность в водной сфере // Водоснабжение и санитарная техника, 2010, № 12.

17. Экология на весах экономики и нравственности // Губернский деловой журнал, 2010, № 8.

18. Журба М.Г., Соколов Л.И., Говорова Ж.М. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений. В 3-х томах, 3-е изд. Том 2. Очистка и кондиционирование природных вод. – М: Изд-во АСВ, 2010.

19. Малишевский Н.Г. Очистка питьевой воды. – М: Госиздат, 1930.

20. Азерьер С.Х. Водоснабжение на железнодорожном транспорте. Том II Улучшение качества воды. – М: Трансжелдориздат, 1940.

21. Турчинович В.Т. Водоснабжение промышленных предприятий и населенных мест. Часть III. Улучшение качества воды. - М: Стройиздат, Наркомстрой, 1940.

22. Кульский Л.А. Теоретическое обоснование технологий очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1968.

23. Журба М.Г., Нечаев А.П., Ивлева Г.А., Говорова Ж.М. и др. Классификаторы технологий очистки природных вод. – М.: ГНЦ НИИ ВОДГЕО, 2000.

24. СНиП 2.04.02-84* Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – М: Госстрой России.

25. Журба М.Г. Методология обоснования технологических схем // Коммунальный Комплекс России, 2008, № 3 (45), 5 (47).

Федотов Р.В., аспирант (Южно-Российский государственный технический университет)

Фесенко Л.Н., д.т.н., профессор

Игнатенко С.И., к.т.н. (ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск)

ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ВОДЫ ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ АЛЮМОМОДИФИЦИРОВАННУЮ ЗАГРУЗКУ

На значительной части территории России (Сибирь, Дальний Восток, Кавказ и др.) содержание кремния в используемых для питьевого водоснабжения подземных водах превышает норматив СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода», согласно которому оно не должно превышать 10 мг/л [1], а кондиционирование воды по этому компоненту не осуществляется.

Растворенные силикаты присутствуют практически во всех типах природных вод. В поверхностных пресных водах концентрация кремния колеблется от единиц до 20 мг/л. Для подземных вод, содержащих соединения кремниевой кислоты, характерно широкое региональное распространение в пределах крупных артезианских бассейнов. Подавляющая часть подземных вод платформенных структур недонасыщена аморфным кремнеземом, количество которого колеблется от единиц до 20-40 мг/л, редко превышая верхний предел.

В горных складчатых областях разнообразие гидрологических условий вызвано со сложностью тектоники, в этих районах широко развиты углекислые, термальные, азотные воды, богатые кремнекислотой, концентрация которой достигает 250-300 мг/л.

Повышенные концентрации кремниевой кислоты в воде на юге европейской части России характерны для районов Кавказских минеральных вод, Терско-Кумского прогиба и территории Большого Кавказа. Содержание растворенного кремния в водах этих месторождений колеблется от 3 до 180 мг/л [2].

В природных водах кремниевая кислота присутствует в виде смеси молекулярной ортокремневой кислоты H_4SiO_4 , ее полимерных форм (включая димер $\text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, доля которого, согласно [3], может достигать 50 %) и связанной с органическими веществами присутствующими в воде. Полимерные и коллоидные формы кремнекислоты имеют переменный состав типа $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где m и n – целые числа. На соотношение форм оказывает влияние множество фактов: pH, температура воды, концентрация кремниевой кислоты и органических веществ гумусовой природы. Большую роль при этом играют кинети-

ческие факторы, так как скорость деполимеризации высокомолекулярных ассоциатов кремниевой кислоты весьма мала.

В водных растворах мономер кремниевой кислоты может присутствовать преимущественно в пяти формах: H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{SiO}_4^{3-}$, SiO_4^{4-} . Соотношение форм кремниевой кислоты в воде определяется константами диссоциации каждой из ступеней. Согласно [4, 5], на рисунке 1 представлена зависимость распределения форм растворенного кремния от pH среды, из которой следует, что для природных вод основная часть кремниевой кислоты находится в молекулярно-растворенной форме.

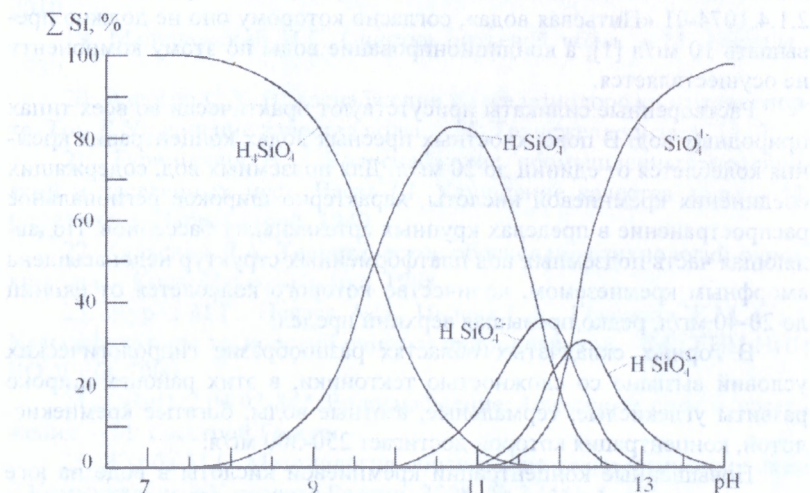


Рис. 1. График соотношений форм кремниевой кислоты: H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{SiO}_4^{3-}$, SiO_4^{4-} в зависимости от pH среды

Выбор того или иного метода удаления силикатов из подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения, зависит от требований, предъявляемых к глубине обескремнивания, концентрации SiO_2 в исходной воде определенного физико-химического состава, производительности станции, местных условий эксплуатации и должен обязательно учитывать регенерацию и утилизацию промывочных вод, отработанных регенерационных растворов и осадков с оценкой экологичности всего комплекса очистки воды.

Обескремнивание воды для нужд хозяйственно-питьевого водоснабжения достигается следующими известными методами: осажде-

нием известью; сорбцией гидроксидами железа, алюминия, оксидом или гидроксидом магния; фильтрованием через магнезиальный сорбент или через активный оксид алюминия и бокситы; ионным обменом; методом мембранного разделения.

Перечисленным выше методам свойственен ряд определенных недостатков, в том числе: при осаждении известью необходимо проводить удаление избытка гидроксида кальция и предварительный нагрев воды; применение солей железа или алюминия при коагуляции в свободном объеме требует значительных доз (до 400 мг/л) реагентов, что приводит к возрастанию общей минерализации декремнизированной воды, возможному проскоку ионов Al^{3+} и Fe^{3+} в питьевую воду и сопутствующему образованию больших количеств влажных гидроксидных осадков, трудно поддающихся обезвоживанию. Магнезитовые реагенты отличаются дефицитностью, высокой стоимостью и требуют значительных энергозатрат на предварительный подогрев воды. Магнезиальные сорбенты (полубожеженный доломит, а также специальный сорбент, получаемый обработкой измельченного каустического магнезита соляной кислотой) не регенерируются и подлежат полной замене по исчерпанию обменной емкости (один кубометр загрузки сорбирует не более 90 кг SiO_2). Электрохимический метод удаления кремния отличается повышенным расходом металла (растворение металлических анодов) и электроэнергии, малой производительностью, образованием большого объема вторичных отходов (шламов), а также быстрой пассивацией электрода. Мембранное разделение (обратный осмос) помимо высокой стоимости фильтрационных установок, приводит к существенному изменению исходного качества воды (в сторону глубокого обессоливания); необходимости предварительной обработки воды с целью предотвращения засорения модулей и обрастания мембран; к образованию концентрированных солевых стоков, требующих затрат на их переработку или ликвидацию.

Поскольку рассмотренные выше технологии удаления кремния в большей или меньшей степени не удовлетворительны применительно к очистке значительных объемов воды с высокими концентрациями кремния, нами была исследована возможность обескремнивания методом фильтрования воды через модифицированную загрузку. Данный метод выгодно отличается меньшим расходом применяемых реагентов и количеством образующихся при водоочистке побочных продуктов, он не требует периодической замены фильтрующей загрузки, позволяет добиться компактности установок и простоты их обслуживания.

При выборе материала загрузки фильтров, работающих в режиме модификации, необходимо руководствоваться не только гранулометрическим составом, механической прочностью, химической стойкостью и т.д., но и ее способностью сорбировать на себе примеси органического и минерального происхождения, а также функционировать в режиме избирательного ионного обмена. Основываясь на исследованиях проведенных В.А. Клячко, Е.Ф. Золотовой и И.Э. Апельциным [5, 6], в качестве материала загрузки фильтров для обескремнивания был изучен активный оксид алюминия, модификацию и регенерацию которого проводили раствором алюмината натрия.

Цель исследований заключалась в экспериментальном изучении влияния рН и химического состава обрабатываемой воды на сорбционные свойства модифицированной зернистой загрузки по отношению к кремнию.

В качестве объекта исследований использовали модельную воду в диапазоне рН 6-8, содержащую соединения кремниевой кислоты. Модельную воду готовили на дистиллированной и водопроводной воде с добавлением в нее основного стандартного раствора силиката натрия. Химические свойства раствора силикатов, приготовленного на дистиллированной воде, будут определяться только природой продуктов гидролиза кремниевых соединений. Водопроводная вода добавит к показателям раствора кремниевый кислоты новые компоненты: гидрокарбонаты, сульфаты и хлориды, увеличится и жесткость воды. Корректировку рН осуществляли раствором соляной кислоты. Концентрацию кремния в полученной модельной воде проверяли аналитически, и она составляла 30,7 мг/л.

Схема работы экспериментальной установки следующая: исходную модельную воду перистальтическим насосом подавали снизу вверх в фильтровальную колонку диаметром 32 мм, загруженную дробленным активным оксидом алюминия марки АОА-1 ГОСТ 8136-85, размером фракций 1-2 мм, с высотой слоя 60 см. Расход воды соответствовал скорости фильтрования 5 – 6 м/ч. Во время эксперимента в фильтрате определяли концентрацию кремния, величину рН, состав по основным катионам и анионам. По достижении концентрации кремния равной 10 мг/л (ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01) фильтроцикл останавливали. Модификацию (регенерацию) загрузки проводили пропусканием 3 %-го раствора алюмината натрия через фильтрующий слой со скоростью потока 2,5 – 3,0 м/ч. Взрыхление АОА перед регенерацией осуществляли подачей воды снизу вверх с интенсивностью промывки 3,5 – 5 л/(с·м²).

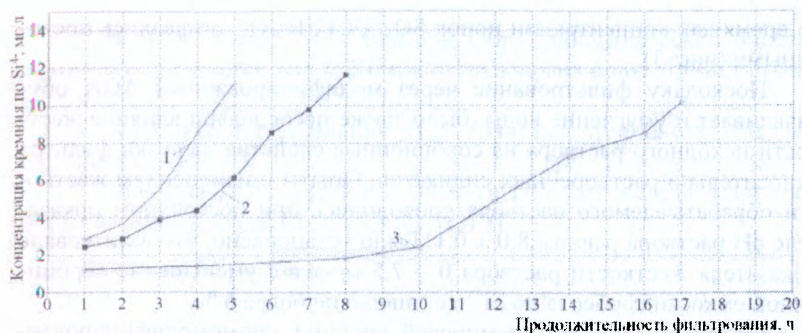


Рис. 2. Влияние pH среды на глубину обескремнивания и продолжительность фильтроцикла при pH: 1 – 6,0; 2 – 7,0; 3 – 8,0

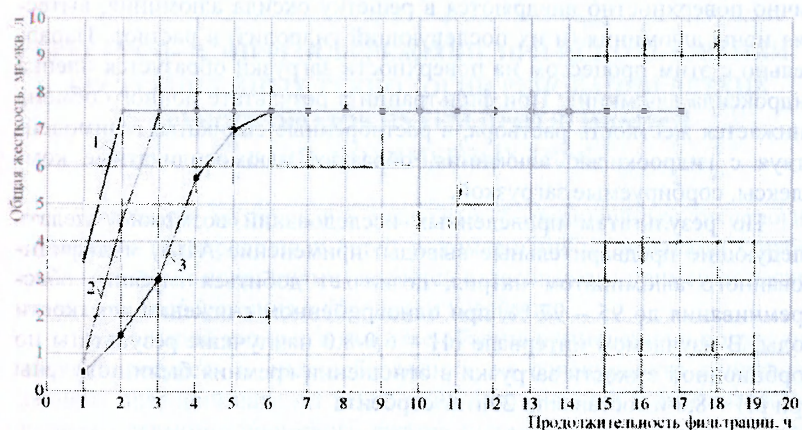


Рис. 3. Изменение общей жесткости фильтрата в течение фильтрации при pH воды: 1 – 6,0; 2 – 7,0; 3 – 8,0.

Влияние изменения pH исходной воды на продолжительность фильтроцикла показано в виде графиков на рисунке 2, из которых следует, что изменение pH раствора оказывает заметное влияние на сорбционную емкость загрузки. Полученные данные могут быть объяснены природой диссоциации кремниевых соединений: при $\text{pH} \geq 7$ мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ начинает во всевозрастающей степени ионизироваться с образованием силикат-ионов, которые адсорбируются на поверхности загрузки, образуя типичную для силикатов связь с оксидами и гидроксидами алюминия, находящимися в растворе в высокодиспергированном состоянии. При проведении данных исследований было установлено также и снижение общей жесткости в фильтрате, в

то время как концентрации ионов SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- оставались постоянными (рис. 3).

Поскольку фильтрование через модифицированный АОА обуславливает и умягчение воды, было также исследовано влияние жесткости исходного раствора на сорбционные свойства загрузки фильтра относительно растворенных силикатов. Опыты с изменением жесткости обрабатываемого раствора проводились при постоянном показателе pH раствора равном $8,0 \pm 0,1$. Было установлено, что в интервале показателя жесткости раствора $0 - 7,5$ мг-экв/л уменьшение сорбционной емкости сорбента по Si^{4+} составило не более 6 %.

Механизм сорбции кремниевой кислоты алюмомодифицированной загрузкой предположительно работает в следующей последовательности: при контакте алюмината натрия с АОА, ионы натрия частично поверхностно внедряются в решетку оксида алюминия, вытесняя ионы алюминия (и их последующий гидролиз) в раствор. Параллельно с этим процессом на поверхности загрузки образуется пленка гидроксида алюминия. При фильтрации в результате ионного обмена снижается жесткость раствора, а растворенные силикаты, взаимодействуя с гидроокисью алюминия, образуют алюмосиликатные комплексы, сорбируемые загрузкой.

По результатам проведенных исследований возможно сделать следующие предварительные выводы: применение АОА, модифицированного алюминатом натрия, позволяет добиться глубины обескремнивания до 95 – 97 %, при одновременном снижении жесткости воды. В изучаемом интервале pH = 6,0-8,0 наилучшие результаты по сорбционной емкости загрузки в отношении кремния были получены при pH = 8,0 и составляли 20 г/кг сорбента.

Литература

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
2. Богомолов, Г.В. Кремнезем в холодных и термальных водах / Богомолов Г.В., Плотникова Г.Н. - М.: Изд-во Иаука, 1967. - 354 с.
3. Davis C.C., Edwards M., Chen H., Knocke W.R. Modeling silica sorption to ferric hydroxide // Preprints of extended abstracts. 2001. V.40. №2.
4. Айлер, Р. Химия кремнезема: Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия: монография / Р. Айлер; пер. с англ., в 2-Х частях. Ч 1.-М.: Мир, 1982.-416 с : ил.

5. Ф.Н. Карелин, Р.О. Хакимов Обратноосмотическая очистка кремний содержащих вод // Химия и технология воды, 1992. Т4, №4, с. 284-290.

6. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. М., Стройиздат, 1971.

7. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. М., Стройиздат, 1975.

Орлов В.А., д.т.н., профессор (МГСУ)

Коблова Е.В., магистрант (МГСУ)

РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ БЕСТРАНШЕЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ РЕНОВАЦИИ ВЕТХИХ ТРУБОПРОВОДОВ ПУТЕМ ПРОТЯГИВАНИЯ В НИХ ПОЛИМЕРНЫХ ТРУБ

Реализация на практике отдельных бестраншейных технологий реновации водопроводных сетей полимерными материалами (трубами, защитными покрытиями) является классическим примером ресурсо- и энергосбережения в городском хозяйстве.

Наибольший интерес в качестве объекта применения и получения эффекта ресурсо- и энергосбережения по совокупности сопровождающих операций находит технология протягивания путем предварительного термомеханического сжатия полимерного трубопровода, не приводящего к его вытягиванию. Данный метод в зарубежной практике именуется как Swagelining. Преимущество данного метода состоит в том, что после естественного распрямления полимерного трубопровода за счет эффекта памяти первоначальной формы и плотного прижатия нового трубопровода к старому не образуется кольцевого межтрубного пространства между новым и старым трубопроводами. Метод Swagelining позволяет восстанавливать трубопроводы диаметром от 100 до 1200 мм при значительной протяженности ремонтного участка.

Для строителей, осуществляющих реновацию трубопроводных сетей по описанной технологии, наиболее важным вопросом является определение степени термомеханического сжатия полимерного трубопровода, т.е. подбора сужающей матрицы. При этом необходим оптимальный вариант сжатия, при котором, с одной стороны, необходи-

Увеличение выхода Ca^{2+} при электроимпульсном воздействии на CaCO_3 происходит в результате интенсивного разрушения кристаллической решетки минерала и повышения скорости гидратации. Так, содержание Ca^{2+} в жидкой фазе пульпы ($\text{CaCO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1:10$) при ее механическом перемешивании в течение 0,5 ч составляет около 25 мг/дм³, а при электроимпульсном разряде с числом импульсов от 100 до 300, энергией импульса 123 Дж выход по Ca^{2+} находится в пределах 97-272 мг/дм³.

Таким образом, электроимпульсный способ влияет на лимитирующую стадию процесса кальцинации, лежащую в кинетической области; при воздействии электрических разрядов увеличивается скорость химической реакции. Существенное значение при этом отводится непосредственной диссоциации молекул (CaCO_3) при столкновениях с электронами и появление высокоактивных атомов.

Вывод

В процессе фильтрационной кальцинации карбонизованной мягкой воды при использовании её в питьевых целях скорость фазовых превращений углекислотных соединений определяется кинетической стадией. Интенсификацию процесса целесообразно решать с помощью инновационных технологий: теплового, электрического, ультразвукового, магнитного и др. физических воздействий. Установлена эффективность электроимпульсного способа в ускорении кинетики химической реакции обогащения опреснённой воды гидрокарбонатом кальция. Достигнутый в настоящее время уровень техники дает основание для разработки оптимального варианта этого способа, который с учетом его технико-экономического обоснования позволит резко снизить физический объем сооружений, а, следовательно, и соответствующие капитальные расходы.

Литература

1. Алексеев Л.С. Совершенствование методов стабилизационной водообработки для регламентирования качества и расхода воды в агропромышленном комплексе. Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.04 – М: 2006 – 50 с.
2. Вахнин И.Г., Рахманин Ю.А., Ивлева Г.А. и др.// Кондиционирование опресненной дистилляцией воды // Изд-во «Наукова думка», Киев: 1990 – 248 с.
3. А.с.№ 1409595 СССР МКИ³ С 02 F 5/02.Способ стабилизации опреснённой дистилляцией солёной воды [Текст] / Алексеев Л.С.

(СССР). – №4069621/29-26; заявл. 21.05.86; опубл. 15.07.88, Бюл. №26. – 2 с.

4. Рахманин Ю.А. Гигиенические основы дистилляционного опреснения воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Автореф. – дисс. ... д-ра мед. наук – М: 1980. – 31 с.

5. Ивлева Г.А. Использование пермеата обратноосмотической установки в технологии приготовления питьевой воды // Труды ин-та ВОДГЕО «Глубокая очистка воды из источников повышенной загрязненности», 1991 г.

6. Смирнов В.А. Усовершенствование технологии обогащения опреснённой воды гидрокарбонатом кальция: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 / В.А. Смирнов. – М.: 1992. – 21 с.

7. Ивлева Г.А. Кондиционирование опресненной воды для питьевых целей // Международный научно-практический семинар «Мир воды- 2003», г. Обнинск.

8. Сомов М.А., Журба М.Г. Водоснабжение: Учебник для вузов в 2-х томах. – М.: Издательство АСВ, 2008, 557 с.

Л.Н. Фесенко, И.В. Пчельников (Южно-Российский государственный технический университет (НПИ), г. Новочеркасск)
С.И. Игнатенко (ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск)

ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ МОРСКОЙ ВОДЫ

Наиболее безопасным, малотоксичным и простым в эксплуатации реагентом, содержащим хлор, является низкоконцентрированный электрохимический гипохлорит натрия, получаемый на месте потребления электролизом искусственно приготовленных растворов повышенной соли или природных минерализованных хлоридных вод [1, 2].

Обеззараживание воды гипохлоритом нашло применение во всех сферах водоподготовки: от промышленных систем водоочистки, до обработки вод бассейнов. Качество воды плавательных бассейнов должно удовлетворять требованиям СанПиН 2.1.2.568-96 «Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды в плавательных бассейнах». Чтобы выполнить регламент этого документа, необходимо либо постоянно полностью заменять воду, т.е. организовать проточную систему подачи воды, либо создать циркуляционную

анодная плотность тока, характер движения электролита, температура и жесткость раствора [6].

На рисунке 3 представлена зависимость концентрации активного хлора в растворе от продолжительности электролиза для морской воды и 3 %-ного раствора поваренной соли при плотностях тока 1000 А/м^2 , из которых следует, что в обоих растворах наблюдается рост активного хлора.

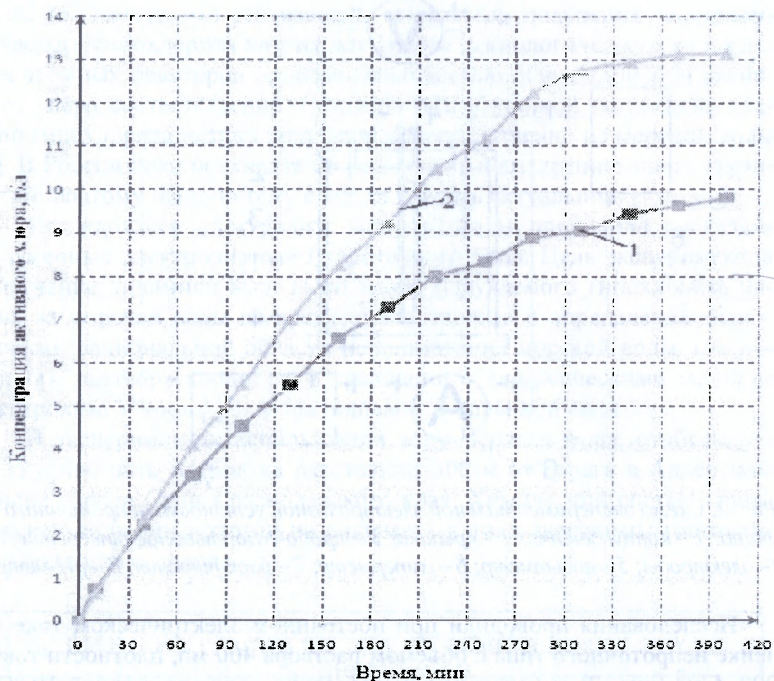
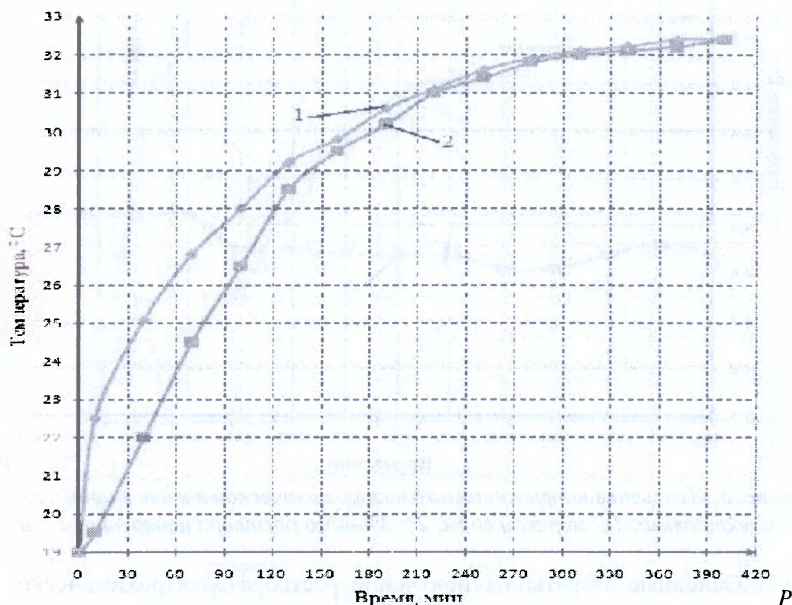


Рис. 3. Зависимость концентрации активного хлора от продолжительности электролиза: 1 – морской воды; 2 – 3%-го раствора поваренной соли

При этом первые 30 – 40 минут электролиза рост концентрации активного хлора в обоих растворах одинаков (до 2,0 – 2,2 г/л). Далее разность концентраций постепенно увеличивается и достигает 3,0 – 3,1 г/л. По окончании процесса, полученная концентрация активного хлора в морской воде составила 9,8 г/л и 13,1 г/л в приготовленном солевом растворе при равных условиях протекания электролиза.

Как и ожидалось процесс электролиза проходил с нагревом электролита, температура которого за 400 минут повысилась на $13,5^{\circ}\text{C}$

(рис. 4). Прирост температуры морской воды при электролизе первые 120 – 140 минут был несколько выше, что объясняется её более низкой электропроводностью, чем у 3%-го солевого раствора. Однако, по истечении 3-х часов электролиза процесс стабилизировался и уже оба раствора имели одинаковые температуры.



ис. 4. Изменение температуры электролита в процессе электролиза:
1 — морской воды; 2 — 3%-го раствора поваренной соли

На рисунке 5 представлен характер изменения напряжения на электродах во времени электролиза. Как известно, величина напряжения обратно пропорциональна концентрации солевых растворов. Некоторый рост напряжения вызван образованием осадка на поверхности катода. При этом осадок, образующийся при электролизе морской воды, существенно отличается от осадка, образующегося при электролизе 3%-ного солевого раствора. В первом случае он представлен гидроокисью магния и имеет рыхлую хлопьевидную структуру, плохо сцепляемую с поверхностью катода. По мере обрастания катода, осадок $Mg(OH)_2$ самостоятельно отделялся от поверхности катода и оседал на дно ячейки.

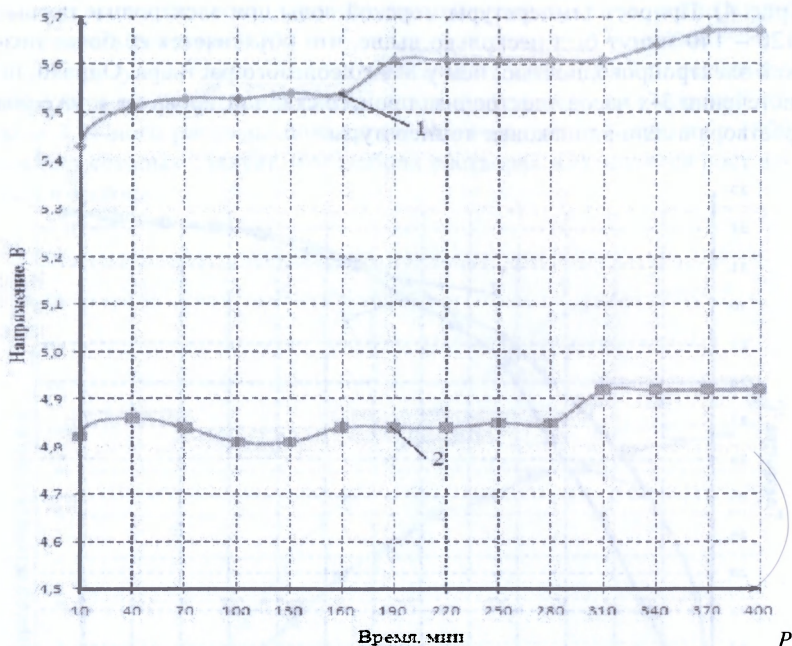


рис. 5. Изменение напряжения на электролитической ячейке в процессе электролиза: 1 — морской воды; 2 — 3%-ного раствора поваренной соли

Основные затраты на получение раствора электрохимического гипохлорита натрия из раствора пищевой поваренной соли складываются из стоимостей поваренной соли, электроэнергии и воды. При получении 1 кг активного хлора современные электролизные установки потребляют в среднем 4 – 5 кг поваренной соли и 4 – 5 кВт·ч электроэнергии [2].

Согласно полученным результатам (рис. 3), через 150 минут электролиза 3%-го солевого раствора концентрация активного хлора достигла 8 г/л. Такая концентрация считается наиболее экономически целесообразной и чаще всего встречается при промышленном получении низкоконцентрированного гипохлорита. При электролизе морской воды аналогичной концентрации удалось достигнуть через 220 минут, что говорит о больших затратах на получение одного килограмма активного хлора. Для более наглядного представления рассмотрим графики на рисунке 6, отражающие зависимость получаемой концентрации активного хлора в гипохлорите от затраченной электроэнергии.

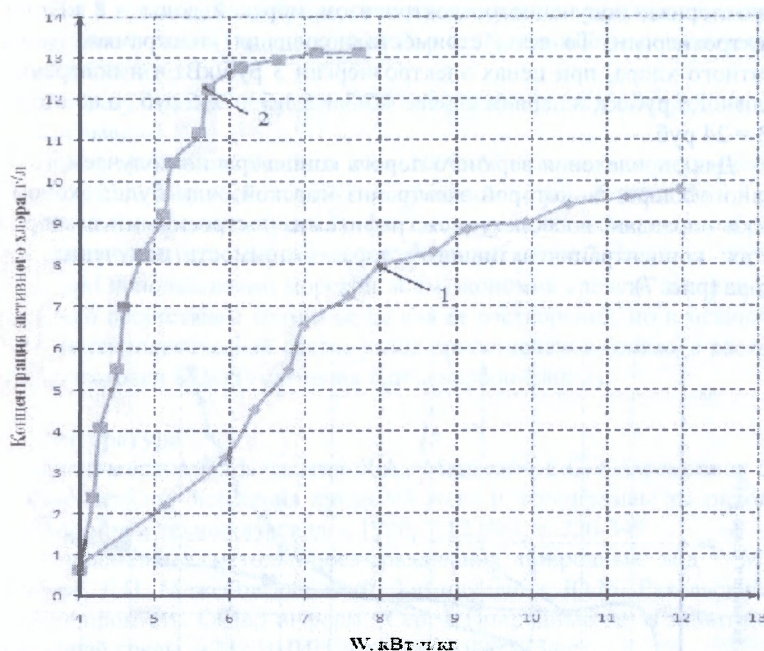


Рис. 6. Зависимость концентрации активного хлора от удельного расхода электроэнергии: 1 — морской воды; 2 — 3%-го раствора поваренной соли

Величина затраченной электроэнергии может быть рассчитана из выражения:

$$W = \frac{I \cdot U \cdot T}{C \cdot V}, (1)$$

где W — расход электроэнергии, пошедший на получение 1 кг активного хлора, кВт·ч/кг;

I — сила тока, А;

U — напряжение на электрохимической ячейке, В;

T — время электролиза, ч;

C — концентрация активного хлора, г/л;

V — объем раствора электролита, л.

Из графика (рис. 6) следует что, для получения из 3%-го солевого раствора 1 кг эквивалентного хлора в гипохлорите с концентрацией 8 г/л, необходимо затратить 4,7 кВт·ч/кг электроэнергии и 5 кг поваренной соли [2]. На 1 кг эквивалентного хлора такой же концентрации

гипохлорита, полученного электролизом морской воды – $8 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ электроэнергии. То есть, стоимость получения килограмма эквивалентного хлора, при ценах электроэнергии $3 \text{ руб}/\text{кВт}\cdot\text{ч}$ и поваренной соли – $1,5 \text{ руб}/\text{кг}$, в первом случае $4,7 \cdot 3 + 5 \cdot 1,5 = 21,5 \text{ руб.}$, а во втором $8 \cdot 3 = 24 \text{ руб.}$

Для определения верхнего порога концентрации получаемого активного хлора, до которой электролиз морской воды будет экономически оправдан, воспользуемся графиками, построенными в координатах: концентрация активного хлора – стоимость получения 1 кг хлора (рис. 7).

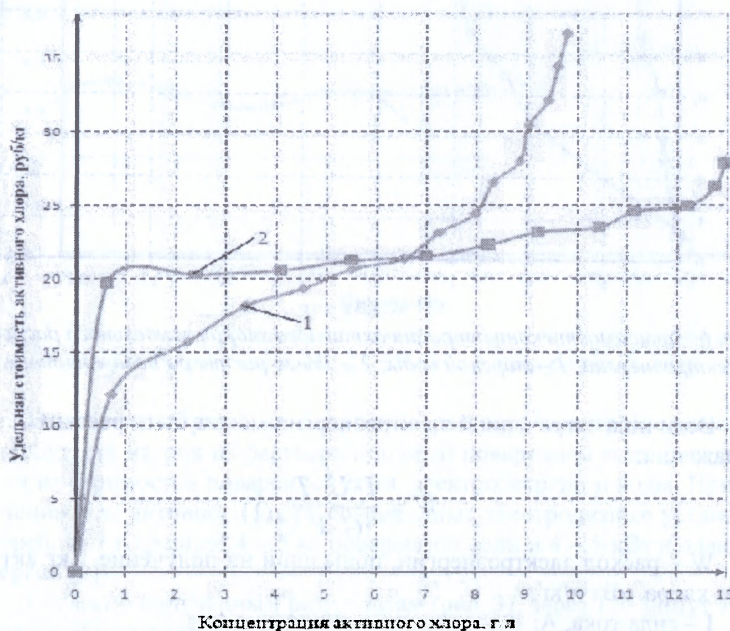


Рис. 7. Стоимость килограмма активного хлора от его концентрации:
1 – морской воды; 2 – 3%-го раствора поваренной соли

Графики, представленные на рисунке 7, получены путем вычисления стоимости одного килограмма гипохлорита.

Точка пересечения графиков (рис. 7) показывает величину концентрации активного хлора, выше которой получение гипохлорита из морской воды не выгодно в сравнении с электролизом поваренной соли. Т.е. получение гипохлорита из морской воды концентрацией превы-

шающей 7 г/л не целесообразно, так как его удельная стоимость становится выше (кривая 1 выше кривой 2, рис. 7) стоимости «классического» гипохлорита.

По результатам исследований возможно сделать следующие основные выводы:

- при анодной плотности тока 1000 А/м^2 возможно достижение концентрации активного хлора электролизом морской воды до 9,8 г/л за 400 минут процесса (рис. 3), при этом экономически целесообразным следует считать получение концентраций менее 7 г/л;

- при использовании морской воды экономия средств достигается не только отсутствием соли и воды для ее растворения, но и исключением из технологической схемы узлов приготовления солевого раствора и подготовки воды (умягчения или декарбонизации).

Литература

Слипченко А.В., Кульский Л.А., Мацкевич Е.С. Современное состояние методов окисления примесей воды и перспективы хлорирования // Химия и технология воды, 1990, Т.12, №4, с. 326-349.

Современные методы обеззараживания природных вод / М.Б. Цинберг, Г.П. Межебовская, Ф.Ф. Хамидуллина, Ю.М. Рахальский // Газовая пром-сть. Обзор информ.: Сер. – Природный газ и защита окружающей среды. – М.: ВНИИЭгазпром, 1990. – 34 с.

Драгинский В.Л. Установки по производству электролитического гипохлорита натрия// Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД – 2008»: Материалы Междунар. научн.-практ. конф.,– г. Калуга: «Оникс+», 2008, с. 31-37.

Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы: СанПиН 2.1.4.1074-01. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. – 103 с.

Вода питьевая. Методы определения содержания активного хлора: ГОСТ 18190-72. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 7 с.

Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий водообработки / А. В. Слипченко, В. В. Максимов, Л. А. Кульский // Химия и технология воды. – 1993. Т. 15.– № 3, с. 180-231.

Таким образом, результаты работы ООО «Горводоканал» и института НИИ ВОДГЕО, проводимой в течение нескольких лет на объектах водоснабжения г. Пензы, показали высокую эффективность технологии углевания для защиты населения – потребителей воды при экстраординарном уровне концентрации токсичных веществ в водоисточнике, а также при возникновении условий, благоприятствующих появлению запаха воды высокой интенсивности. Разработанная институтом НИИ ВОДГЕО технология может быть реализована с помощью специального оборудования отечественного производства, путем модернизации существующих сооружений водопровода г. Пензы в достаточно короткие сроки (по сравнению с другими традиционными решениями по защите населения), и имеет возможность периодического включения в работу, что позволяет экономически эффективно использовать реагент (ПАУ) и максимально быстро включаться в процесс очистки воды в случае возникновения экстраординарной ситуации на водоисточнике.

***В.Н. Швецов, К.М. Морозова, Л.Н. Фесенко, А.Ю. Скрабин,
О.В. Темерязева (ОАО «НИИ ВОДГЕО»)***

БИОСОРБЦИОННО-МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОР- И БРОМОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ Р. ДОНА

В донской воде присутствуют хлороформ, дихлорбромметан, дибромхлорметан, трибромметан в концентрациях, не превышающих норматив СанПиН 2.1.4.1074-01. Первичное хлорирование исходной воды приводит к образованию хлор- и броморганических соединений, а вторичное хлорирование вызывает повышение содержания этих токсичных и канцерогенных загрязнений в питьевой воде.

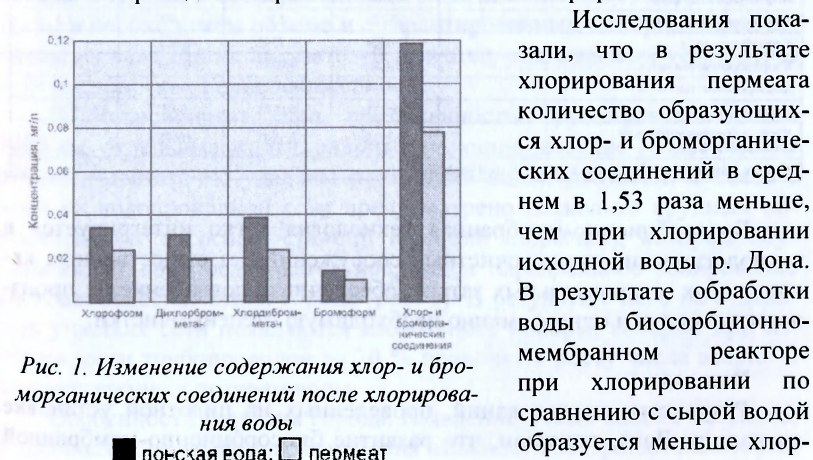
В связи с этим в условиях постоянно возрастающей степени загрязнения водоисточников органическими веществами антропогенного происхождения требуется разработка альтернативной технологии для глубокой очистки природных вод от биорезистентных и канцерогенных органических веществ. Биосорбционно-мембранная технология основана на совмещении в пространстве и во времени процессов адсорбции загрязняющих веществ на порошкообразном активированном угле (ПАУ) с их биохимической деструкцией микроорганизмами

и их ферментами, иммобилизованными на поверхности пористой структуры сорбента. При этом мембранная микрофильтрация обеспечивает полное отделение ПАУ и микроорганизмов от обрабатываемой воды. После хлорирования в пробах определяли: содержание остаточного хлора, хлороемкость, концентрацию хлороформа, дихлорбромметана, дибромхлорметана, трибромметана.

Усредненные сравнительные показатели образования хлор- и броморганических соединений при хлорировании воды представлены на рисунке. удержание микроорганизмов и порошкообразного сорбента (в частности, ПАУ) в биореакторе и позволяет совместить биосорбционный метод с мембранным фильтрованием. Это гарантирует постоянное биологическое восстановление сорбента и исключает необходимость его термической регенерации или замены.

Пилотная установка производительностью до 500 л/сут была размещена на Александровской станции водоподготовки и пущена в эксплуатацию в августе 2011 г. Донская вода подавалась в биосорбционно-мембранный реактор без предварительного хлорирования и физико-химической обработки. При объеме реактора 20 л и расходе подаваемой на установку воды 18 л/ч время аэрации в реакторе составило 1,1 ч, эффективная площадь фильтрации половолоконных мембран (размер пор 0,04 мкм) – 0,93 м², концентрация ПАУ марки ОУ-А подерживалась на уровне 8–9 г/л.

Для оценки эффективности и целесообразности применения биосорбционно-мембранной технологии на предварительной стадии обработки воды для снижения образования хлорорганических соединений были проведены параллельные опыты по хлорированию исходной



дибромметана (в 1,61 раза) и дихлорбромметана (в 1,58 раза). В пермеате в результате предварительной биосорбционно-мембранной обработки образуется меньше хлороформа и бромформа (в 1,44 раза).

Таким образом, за счет удаления в биореакторе «предшественников» образования хлор- и броморганических соединений (трудно-окисляемых органических загрязнений, в том числе метана) предварительная биосорбционно-мембранная обработка донской воды позволяет уменьшить при последующем хлорировании образование токсичных хлор- и броморганических соединений на 40 – 50 %.

В таблице приведены усредненные данные по составу исходной, очищенной воды и пермеата.

Данные таблицы показывают, что использование биосорбционно-мембранного реактора позволяет получить качество очищенной воды, удовлетворяющее требованиям СанПиН 2.1.1.1074-01 по основным загрязняющим компонентам, а также загрязнениям антропогенного характера. Эффективность очистки природных вод по перманганатной окисляемости и цветности близка к эффективности очистки по традиционной схеме, а степень удаления мутности и ксенобиотиков (нефтепродуктов, хлор- и броморганики, аммонийного азота) выше.

Показатель	Исходная донская вода (январь–июнь 2011 г.)	Очищенная вода	Исходная донская вода (сентябрь–декабрь 2011 г.)	Очищенная вода после биореактора (пермеат)	СанПиН 2.1.1.1074-01
Мутность, мг/л	8,6	0,7	9	0,1	1,5
Перманганатная окисляемость, мг/л	3,7	2,8	4,4	1,8	5
ХПК, мг/л	21,7		32	12	
Цветность, град. ПКШ	27,5	7,6	28	6	20
Нефтепродукты, мг/л	0,011	0,011	0,016	0,014	0,1
Азот аммонийный, мг/л	0,29	0,11	0,1	0,007	1,5
Хлороформ, мг/л		0,0304	0,034*	0,024*	0,2
Хлордибромметан, мг/л		0,028	0,039*	0,024*	0,03
Дихлорбромметан, мг/л		0,0306	0,031*	0,02*	0,03
Бромформ, мг/л		0,0283	0,015*	0,01*	0,03
Хлор- и броморганические соединения, мг/л		0,1178	0,119*	0,075*	

* После хлорирования исходной донской воды и пермеата.

Биосорбционно-мембранная технология легко интегрируется в технологические схемы очистных сооружений без существенных капитальных и строительных затрат, обеспечивая повышение их производительности и одновременно необходимую степень очистки.

Выводы

Результаты исследований, проведенных на пилотной установке на воде р. Дона, показали, что развитие биосорбционно-мембранной

технологии является перспективным направлением совершенствования процессов очистки природных вод, в частности, для предотвращения образования хлор- и броморганических соединений при хлорировании воды. Технология эффективна для устранения токсичности и канцерогенной опасности воды источников питьевого водоснабжения, что особенно актуально в условиях сильного антропогенного загрязнения. В процессе исследований подтверждена возможность и высокая эффективность биосорбционно-мембранной технологии для обработки природных вод даже в условиях низких температур. В дальнейшем предполагается отработать биосорбционно-мембранную технологию по доочистке очищенной воды после предварительной физико-химической обработки с целью удаления хлор- и броморганических соединений, образующихся при первичном хлорировании.

*Давыдов А.Б., Радецкий М.Ю., Колеватов И.А.
(МУП г. Новосибирска «Горводоканал»)*

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ ГОРОДА НОВОСИБИРСК

Водопроводная сеть города является одним из основных элементов системы водоснабжения, а надежность её работы, выраженная, в первую очередь, в бесперебойности подачи воды конечным потребителям в необходимом объеме и с гарантированным напором, является одним из важнейших показателей качества, оказываемых услуг МУП г. Новосибирска «Горводоканал».

В Новосибирске, при протяженности трубопроводов более 1700 км, отдельные жилые районы, имеющие высокие геодезические отметки, достаточно удалены от станции водоподготовки. В связи с этим на водопроводной сети предусмотрено несколько крупных повысительных насосных станций (станций подкачки), которые обуславливают как последовательное, так и параллельное зонирование системы водоснабжения города (рис. 1). В результате чего на отдельных участках сети появляются избыточные напоры, которые при изношенности трубопроводов до 70 % приводят к росту числа аварий и соответственно к потерям воды.

Особенности развития города: появление новых жилых массивов, отдельных микрорайонов, изменения этажности застройки некоторых

2. Ильин В.Г. Расчёт совместной работы насосов, водопроводных сетей и резервуаров. Киев: Госстройиздат УССР. 1963.
3. Лезнов Б.С. Энергосбережение и регулируемый привод в насосных и воздухоудных установках. М.: Энергоатомиздат, 2006.
4. Альтшуль А.Д., Киселёв П.Г. Гидравлика и аэродинамика. М.: Стройиздат, 1975.

Фесенко Л.Н., Черкесов А.Ю. (Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), г. Новочеркасск)
Игнатенко С.И. (ООО НПН «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск)
Костюков В.П. (ООО «ПНИИВиВ», г. Ростов-на-Дону)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА МОНОМЕРОВ

Мировое производство полимеров и пластмасс в двадцатом столетии выросло от 20000 т/год (1900 г.) до 124 млн. т/год (2000 г.), т.е. увеличилось в 6200 раз. Уже четверть века объём производства полимеров превышает общий выпуск цветных металлов. Среднедушевое мировое потребление пластмасс к концу прошлого тысячелетия достигло 15 кг/год, а в отдельных странах (Финляндия, Германия) превысило 100 кг/год. 17 стран мира, начиная с 1986 г., производят пластмасс более 1 млн.т/год. Производство пластмасс в 2011 г. в России достигло 781 тыс.т/год. Названные показатели свидетельствуют о том, что производство полимеров и полимерных материалов стало крупнотоннажным и является одним из основных приоритетов, характеризующих уровень научно-технического прогресса в машиностроении, оборонной и медицинской технике, электронике и других ведущих направлениях промышленного развития [1].

С другой стороны рост темпов производства наряду с совершенствованием технологии выводят на новый уровень и вопросы экологии. Увеличение объемов выпуска продукции связано с возрастанием количеств образующихся отходов и стоков от производств. Наряду с этим, ежегодно ужесточаются требования к защите окружающей сре-

ды от вредных промышленных выбросов, в том числе по сульфидам и сероводороду, образующихся на этапе термического пиролиза углеводородного сырья в производстве мономеров при очистке газов. Эти стоки (сернисто-щелочные стоки или СШС) обладают крайне неприятным запахом вследствие присутствия сероводорода, имеют повышенную токсичность, поэтому попадание их в водоемы должно быть практически исключено. Наконец, многомиллионные штрафы, взимаемые с предприятий в виде оплаты экологических рисков за сверхнормативный сброс загрязняющих веществ, ставит решение проблемы очистки СШС в ряд безотлагательных.

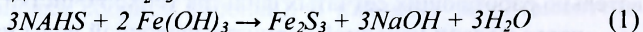
На современном этапе проблема улавливания сероводорода решается путем очистки газозоудных выбросов методами абсорбции, адсорбции, окисления в газовой фазе (процессе Клауса) или в растворе окислителя [2, 3].

Методы, по которым в процессе самой очистки газов получают не сероводород, а легко транспортируемую серу, называют жидкоокислительными, или химическими. Сушность их заключается в абсорбции сероводорода щелочными поглотительными растворами (аммиачными, карбонатными, едко-натровыми и др.) и окислении его в жидкой фазе реагентами, которые находятся в виде взвеси или в растворенном состоянии. В качестве окислителей (катализаторов) абсорбированного сероводорода используют вещества, способные в щелочной среде легко окислять до серы, а при продувке раствора воздухом переходить из восстановленной формы в окисленную. На практике нашли применение такие вещества, как гидроксид железа, железосианиды, железный купорос, хиноны и их производные и др.

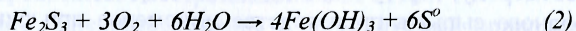
Технология газоочистки с выводом из материального потока элементарной серы включает следующие основные этапы: абсорбцию сероводорода из газовой фазы в жидкость поглотительным раствором; каталитическое окисление сульфидных соединений, образующихся в растворе при хемосорбции, до серы; регенерацию поглотительного раствора (перевод катализатора из восстановленной формы в окисленную) продувкой его воздухом и отделение полученной серы от раствора с последующим превращением её в требуемый товарный продукт.

Химизм железо-каталитического метода окисления сульфидов кислородом воздуха описывается уравнениями:

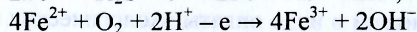
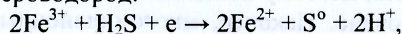
– связывание гидросульфида $NAHS$ гидрооксидом железа $Fe(OH)_3$ в трисульфид железа Fe_2S_3 :



– регенерация гидроксида железа $Fe(OH)_3$ из трисульфида железа Fe_2S_3 :



– каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в присутствии железа, попеременно меняющего валентное состояние и окисляющего сероводород:



Проведенные ранее лабораторные исследования [4, 5, 6, 7] возможности железо-каталитического окисления сульфидов кислородом воздуха показали, что очистка модельной сернисто-щелочной воды с исходной концентрацией сульфидов 1 – 6 г/л происходит полностью (остаточная концентрация сульфидов равна нулю), а выбросы сероводорода в атмосферу минимальны (концентрация H_2S не превышает допустимой в воздухе рабочей зоны). Исследованиями также были установлены и оптимальные параметры проведения процесса: величина pH системы при связывании гидросульфидов гидроксидом железа; время пребывания очищаемой воды по этапам технологии; требуемая концентрация $Fe(OH)_3$ для достижения полного связывания гидросульфидов; удельный расход воздуха для окисления сероводорода и регенерации гидрооксида железа.

Результаты предварительных исследований легли в основу конструкции пилотной опытно-производственной установки (рисунок 1), испытания которой были осуществлены в ООО «Томскнефтехим» в ноябре 2011 г. на базе сернисто-щелочных стоков, образующихся при газоочистке в установке производства мономеров ЭП-300 при щелочной отмывки пирогаза в колонне К-9 от соединений серы и кислых газов. Состав стоков представлен в таблице 1.

Установка включала следующие основные узлы:

- емкость с исходным СЩС, оборудованная системой перемешивания и отводом стока со среднего уровня;
 - расходная емкость подготовленного СЩС;
 - колонна (смеситель) для смешения СЩС с гидроксидом железа;
 - регенератор (реактор окислитель), где происходит перевод сульфида железа в гидроксид железа и серу;
 - отстойник для отделения гидроксида железа;
 - узел фильтрования очищенной воды, включающий два последовательно работающих сетчатых фильтра тонкой очистки;
 - насос подачи исходной сернисто-щелочной воды на установку
- HC_0 ;

- насос подачи гидроксида железа в смеситель – НС₁;
- насос подачи образовавшейся железо-каталитической смеси в регенератор – НС₂;
- насос дозирования кислоты в регенератор – НК;
- насос дозирования флокулянта в трубопровод перед отстойником – НФ;
- вихревая воздуходувка – НВ;
- счетчик расхода воздуха – ГС;
- расходная ёмкость серной кислоты;
- расходная ёмкость флокулянта.

Таблица 1

Химический состав сернисто-щелочных стоков (СШС), образующихся в производстве мономеров на установке ЭП-300

№	Наименование показателя	Размерность	Поступающий сток СШС
1	Фенол	мг/л	40
2	Толуол	мг/л	20
3	Бензол (+этилбензол)	мг/л	275 - 800
4	pH	ед.	13 - 14
5	Взвешенные вещества	мг/л	3000 - 4000
6	Нефтепродукты	мг/л	200 - 1900
7	Метанол	мг/л	9000 - 12000
8	Сульфиды (в пересчете на H ₂ S)	мг/л	5300 - 6400
9	Сульфаты	мг/л	7
10	Формальдегид	мг/л	7
11	ХПК	мг/л	9200 - 31390
12	Щелочность		
	- общая	моль/л	0,54
	- гидратная	моль/л	0,38
	- карбонатная	моль/л	0,16

Технологическая схема работы установки представлена на рис. 2.

Принцип работы полупроизводственной установки следующий: предварительно очищенный от нефтепродуктов исходный сернисто-щелочной сток насосом-дозатором НС₀ подавался в смеситель расходом Q₀, где происходило смешение потока с гидроокисью железа, подаваемой из отстойника насосом-дозатором НС₁ расходом Q₁. Время пребывания в смесителе регулировали уровнем отвода жидкости (высотой установки сборной воронки). В нижнюю часть смесителя направлялся воздух, отходящий из регенератора. Из смесителя воздух отводился в атмосферу через трубку, выведенную на уровень 1,5 м.

Образующуюся в результате флотации «серная» пена отводилась с верхнего уровня регенератора специальным патрубком.

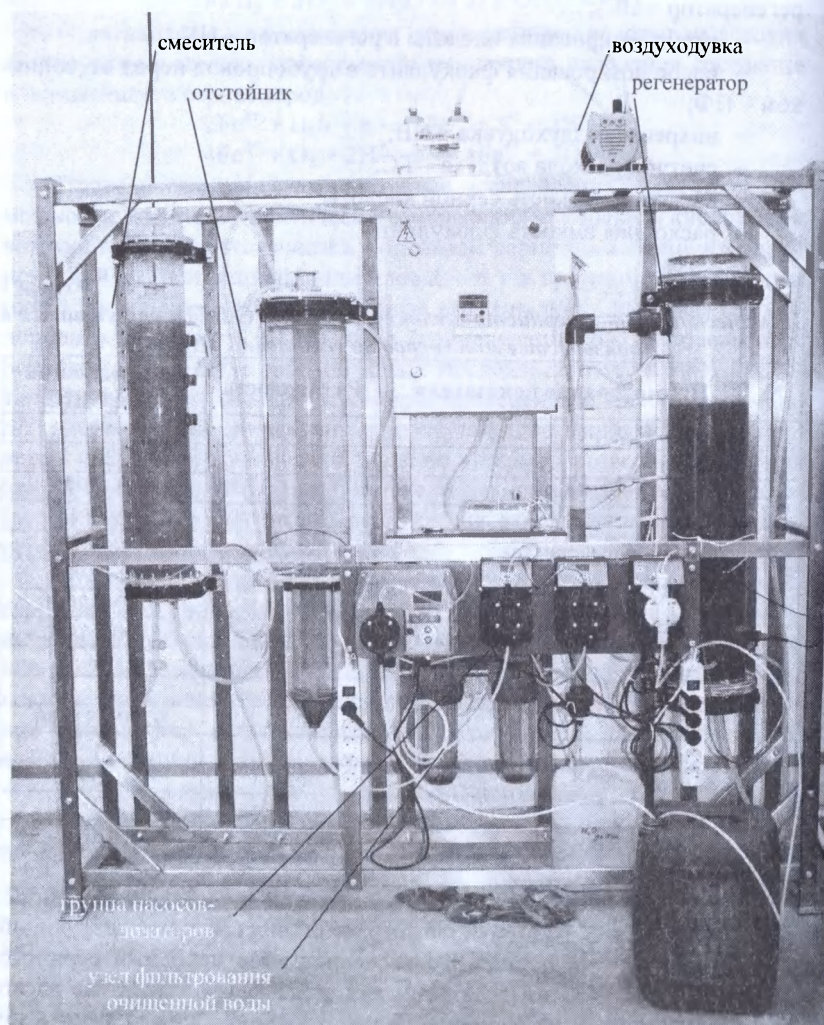


Рис. 1. Общий вид опытно-производственной установки очистки сернисто-щелочных сточных вод (СЩС) от сульфидов

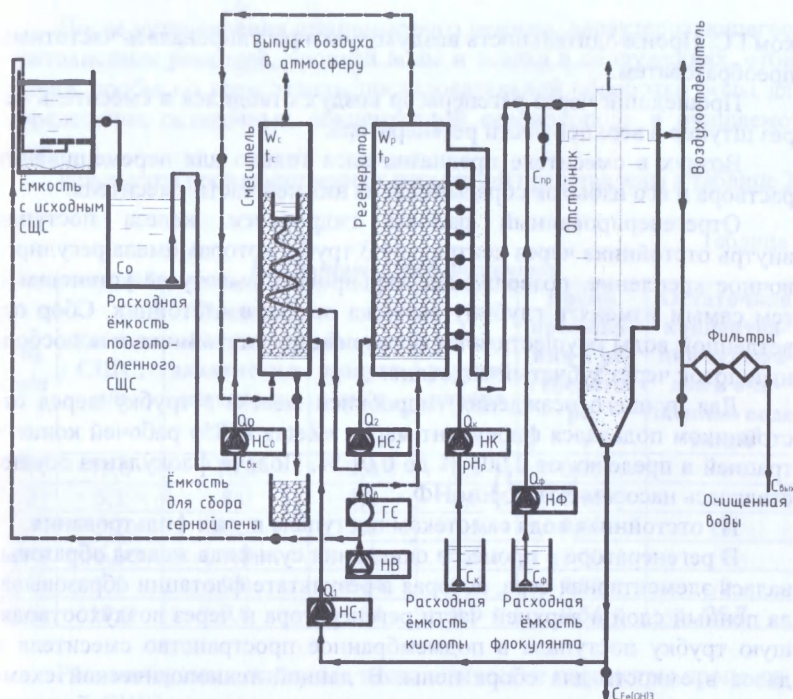


Рис. 2. Схема опытно-производственной установки очистки сернисто-щелочных сточных вод (СЩС) от сульфидов

Насос-дозатор $НС_2$ подает смешанный раствор сульфида железа и избытка гидроокиси железа в регенератор, где происходит окисление кислородом воздуха сульфида железа и образование гидроокиси железа. С тем, чтобы процесс регенерации протекал наиболее полно и при высоких скоростях в регенераторе поддерживали заданную величину pH , для чего проводили подкисление регенерационного раствора серной кислотой при помощи насоса-дозатора НК 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 пребывания.

Подача воздуха в регенератор производилась вихревой воздуходувкой НВ с контролем объема подаваемого воздуха газовым счетчи-

ком ГС. Производительность воздуходувки регулировалась частотным преобразователем.

Прошедший через регенератор воздух отводился в смеситель через штуцер в верхней части регенератора.

Воздух в смесителе предназначался только для перемешивания раствора и его избыток сбрасывался из нижней части смесителя.

Отрегенерированный раствор гидроокиси железа поступал внутрь отстойника через центральную трубу, которая имела регулируемое крепление, позволяющее варьировать высоту её установки и тем самым изменять глубину выпуска осадка в отстойник. Сбор осветленной воды осуществлялся по периметру отстойника в водосборный лоток через зубчатый водослив.

Для лучшего осаждения гидроокиси железа в трубку перед отстойником подавался флокулянт марки «Zetag 8185» рабочей концентрацией в пределах от 0,005 % до 0,01 %. Подача флокулянта осуществлялась насосом-дозатором НФ.

Из отстойника вода самотеком поступала в узел фильтрования.

В регенераторе в процессе окисления сульфида железа образовывалась элементарная сера, которая в результате флотации образовывала 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 и 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/дм³ в зависимости от качества подаваемого на пиролиз углеводородного сырья.

Концентрация железа в регенераторе была принята равной трехкратному стехиометрическому количеству, рассчитанному по реакции (1) и составляла 7,94 г/дм³.

Для установления оптимальных условий протекания реакции железо-каталитического 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 переводом в удельные показатели): расход СЦС 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, характеризующегося постоянством расходов, уровней воды и осадка в сооружениях, отбирались пробы по всем этапам последовательной обработки воды для определения остаточных концентраций сероводорода в очищаемой воде.

Результаты производственных испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты экспериментов

№ п/п	Расход СЦС, л/ч	Расход осадка подаваемого в смеситель, л/ч	Расход воздуха, м ³ /ч	pH в регенераторе	Время пребывания в регенераторе, ч	Остаточная концентрация сульфидов в очищенной воде, мг/дм ³
1	10,0	10,0	2,0	8,5	0,75	0
2	5,1	8,0	1,2	8,5	1,15	0
3	5,1	12,0	1,2	7,5	0,88	0
4	6,2	9,0	1,2	7,5	1,00	0
5	9,5	9,0	1,14	8,5	0,80	0
6	18,6	9,0	1,04	8,0	0,54	25,7

Рекомендуемые основные технологические параметры процесса очистки СЦС, полученные при испытаниях пилотной установки представлены в таблице 3.

Таблица 3

Рекомендуемые параметры техпроцесса очистки СЦС

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение
1	Удельный расход кислоты	г / г S ²⁻	13,96
2	Удельный расход воздуха	м ³ / г S ²⁻	0,054
3	Интенсивность подачи воздуха	л/с·м ²	11÷14
4	Продолжительность отстаивания	час	не менее 1
5	Соотношение расходов подаваемого на очистку СЦС к расходу рециркуляции осадка	—	2:1
6	Удельный расход образующейся «серной» пены	дм ³ / 1 г S ²⁻	0,018
7	Рекомендуемый pH в регенераторе	-	8,5
8	Рекомендуемый редокс потенциал Eh	мВ	-15 ÷ +120
9	Время пребывания в смесителе	час	0,1÷0,5
10	Время пребывания в регенераторе	час	0,5-1,0

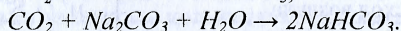
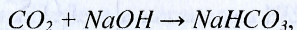
Результатами экспериментов установлено, что процесс очистки СЦС производства мономеров от сульфидов протекает в полном объеме при соотношении расхода подаваемой на очистку воду Q_0 к расходу осадка Q_1 (гидроокиси железа) в соотношении 1:1÷2:1 при pH в регенераторе около 8,5 и расходе воздуха $\sim 70 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Расчетная (по реакции (2)) окислительная способность регенератора по подаваемому воздуху $23 \text{ г/ч} \cdot \text{S}^{2-}$. Фактическая окислительная способность регенератора составила $22 \text{ г/ч} \cdot \text{S}^{2-}$.

Проскок сульфидов в очищенной воде начинался с увеличением соотношения расходов Q_0/Q_1 более чем 2:1, эффективность очистки воды от сульфидов в этом случае составляла 97,5 %.

Анализ воздуха, отходящего из установки (регенератор – смеситель), свидетельствовал об отсутствии газообразного сероводорода в выбросах.

В результате испытаний проведенные эксперименты подтвердили реальную возможность очистки СЦС от сульфидов железо-каталитическим методом в промышленных условиях путем окисления сульфидов кислородом воздуха и переводом их в элементарную серу с участием в технологическом процессе циркулирующей регенерируемой гидроокиси железа.

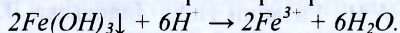
При исследованиях было отмечено крайне нежелательное обстоятельство, вызванное подкислением СЦС серной кислотой, – это перенасыщение воды сульфат-ионами в количестве, эквивалентном дозе кислоты (до 1 моль/дм³). Последующий же вывод сульфатов из циркуляционного потока предполагает значительные трудности и материальные затраты, сопоставимые с собственно самой десульфидизацией стока. Создавшаяся проблема может быть решена карбонизацией СЦС свободной углекислотой. Процесс карбонизации описывается реакциями



При этом, образующаяся система (бикарбонат-вода-двуокись углерода) представляет собой буферную смесь, которая будет автоматически поддерживать величину pH в карбонизированном СЦС постоянным на стадиях связывание – регенерация в пределах 7,5÷8,5, что является оптимальным условием протекания железо-каталитического метода.

На основании проведенных производственных исследований для очистки СЦС с утилизацией продуктов железо-каталитического окисления сульфидов, образующихся при абсорбционно-щелочной очистке пирогаза от H_2S и CO_2 , рекомендована следующая последова-

тельность технологических операций и сооружений, обеспечивающих полностью безотходный техпроцесс: очищенный газ, содержащий кислые примеси (H_2S и CO_2) направляется в абсорбер, где происходит поглощение сопутствующих сероводородного и углекислого газов щелочью $NaOH$ с переводом их в водорастворимые ионные формы сульфидов S^{2-} и карбонатов CO_3^{2-} . Из абсорбера сернисто-щелочной сток поступает в приемный бак-усреднитель, в котором также происходит предварительная очистка от плавающих нефтепродуктов и грубых оседающих примесей. Осветленный СШС подается в карбонизатор для корректировки pH до 8,3–8,5, представляющий собой абсорбер с орошаемой сверху вниз щелочным стоком насадкой тарельчатого типа, вентилируемой в противотоке углекислым газом. Нейтрализованный от щелочных компонентов бикарбонатно-сульфидный сток поступает в смеситель с механическим перемешиванием потока, куда дозируется раствор гидроокиси железа из отстойника. Образовавшиеся в результате взаимодействия Fe^{3+} и HS^- взвесь трисульфида железа Fe_2S_3 подается в регенератор, барботируемый воздухом, где протекает реакция железо-каталитического окисления сульфидов с переводом их в элементарную серу и гидроокись железа (III). Образовавшаяся в результате флотации серная пена через пеногаситель отводится в емкость кислотной регенерации железо-серосодержащего шлама, где происходит выщелачивание (выведение из осадка в раствор) железа, частично выносимого с пеной из регенератора:

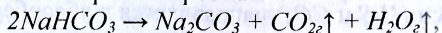


В кислотном регенераторе (он же отстойник), элементарная сера, нерастворимая в минеральных кислотах, оседает и накапливается на дне отстойника. Периодически, по мере заполнения конической части отстойника серой, осветленный раствор железа (III) направляется в смеситель, где он гидролизуются с образованием гидроксида железа и также участвует в основной реакции связывания сероводорода в сульфид железа (реакция (1)). Выделяющаяся при гидролизе по реакции кислота нейтрализуется бикарбонатной щелочностью. Осевшая на дне отстойника сера из отстойника удаляется, обезвреживается и подлежит последующей утилизации.

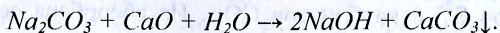
Образующийся в процессе железо-каталитического окисления сульфидов гидроксид железа (III) из регенератора поступает в отстойник, откуда, после отстаивания и уплотнения его в осадочной части отстойника, дозируется обратно в технологический цикл связывания сульфидов.

Из отстойника надосадочная жидкость, представляющая собой нейтральный ($pH \approx 8,0 - 8,5$) раствор бикарбоната натрия, проходит

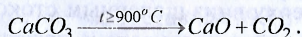
завершающую обработку последовательно по схеме: упаривание с переводом бикарбоната натрия в карбонат:



и последующую каустификацию кальцинированной соды обработкой ее негашеной известью



Получаемый в результате каустик с $\text{pH} \approx 14$ возвращается обратно в цикл щелочной абсорбционной очистки пирогаза, а выделяющийся осадок карбоната кальция подлечит термической обработке (обжигу) с получением негашеной извести и свободной углекислоты:



Полученные при обжиге продукты (CaO и CO_2) используют повторно в технологии очистки СЩС на этапах карбонизации и декарбонизации (каустификации) воды.

Литература

1. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Старовойтова Н.Ю. Химические процессы в производстве полимеров. – Тверь: Тверской государственный технический университет, 2005.

2. Агаев Г.А., Настека В.И., Сеидов З.Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов. – М.: Недра, 1996.

3. Гриненко А.И., Галанин И.А., Зиновьева Л.М. и др. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений. – М.: Недра, 1985.

4. Фесенко Л.Н., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И. Удаление сероводорода из сернисто-щелочных стоков нефтехимических производств // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-инф. сб. 2007. №4. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2007.

5. Фесенко Л.Н., Филонич А.А., Игнатенко С.И., Черкесов А.Ю. О возможности использования гидроксида железа для извлечения сероводорода из сернисто-щелочных стоков предприятий нефтепереработки // Технология очистки воды «ТЕХНОВОД-2008»: Материалы IV Международной научно-практической конф конференции; г. Калуга, 26-29 фев. 2008г./ Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (ННИ). – Новочеркасск: «Оникс+», 2008.

6. Фесенко Л.Н., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И. Теоретические основы и экспериментальные исследования удаления сероводорода из высококонцентрированных сточных сульфидных вод // Наука и технологии. Труды XXVII Российской школы, посвященной 150-летию К.Э. Циолковского, 100-летию С.П. Королева и 60-летию Государст-

венного ракетного центра «КБ им. академика В.П. Макеева». – М.: РАН, 2007.

7. Фесенко Л.Н., Шевцов С.В., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И. Исследование очистки высококонцентрированных сероводородных вод с использованием гидроксида железа и кислорода воздуха // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Приложение №13. Проблемы строительства и архитектуры. Часть 2. 2006.

Кулаков Артем Алексеевич, аспирант

(Вологодский государственный технический университет)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЙ ВЫПУСКА И ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МАЛЫХ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ НА ПРИМЕРЕ ВОЛОГОДСКОЙ ОБЛАСТИ

Основными сложностями неудовлетворительной работы системы канализация России являются высокая пространственная рассредоточенность объектов и неэффективность водного законодательства. Это в совокупности делает убыточной деятельность предприятий ЖКХ и препятствует притоку инвестиций в отрасль очистки сточных вод, что осложняет поиск средств на модернизацию сооружений и сводит к минимуму рентабельность капиталовложений, особенно для малых населенных пунктов.

Современные жесткие нормативы, предъявляемые к очищенным сточным водам, заставляют организации внедрять не наилучшие доступные технологии, а наилучшие существующие технологии (глубокая очистка от азота и фосфора в режиме нитриденитрификации с биологической (химической или совместной) дефосфотацией) для всех без исключения объектов канализации, даже в небольших сельских поселениях.

Однако опыт внедрения технологий глубокой очистки сточных вод на малых станциях России практически отсутствует и применение сложных технологических схем в сельской местности связано с существенным экологическим риском для водного объекта (в случае нарушения технологического режима) и экономическим риском для пред-