

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-практической конференции
ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ,
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Алматы 2018 Almaty

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ**

**Металлургия ғылымы мен өнеркәсібінің мәселелеріне және белгілі
ғалым металлург, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі,
Қазақстан Республикасы Мемлекеттік сыйлығының иегері
Болат Балтақайұлы Бейсембаевті еске алуға арналған
«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»
атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның**

МАТЕРИАЛДАРЫ

МАТЕРИАЛЫ

**Международной научно-практической конференции
«Эффективные технологии производства цветных, редких и
благородных металлов», посвященной проблемам металлургической
науки и промышленности и памяти известного ученого-металлурга,
члена-корреспондента Академии наук РК,
лауреата Государственной премии Республики Казахстан
Булата Балтакаевича Бейсембаева**

PROCEEDINGS

**of International scientific and practical conference
“The Effective Technologies of Non-Ferrous,
Rare and Precious Metals Manufacturing” devoted to the metallurgy
science and industry concerns and in memory of well-known scientist
of metallurgy, Associate Member of the National Academy
of Sciences of Kazakhstan, the honoree of the State Prize of the
Republic of Kazakhstan Bulat Baltakayevich Beisembayev**

Алматы 2018

УДК 669
ББК 34.3
Э94

Ответственный редактор: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К.

Жауапты редактор: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К.

Редакционный совет: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К., д.т.н., проф. Загородняя А.Н., д.т.н. Квятковский С.А., к.т.н. Кульдеев Е.И., к.х.н. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

Редакциялық алқа: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К., т.ғ.д., проф. Загородняя А.Н., т.ғ.д. Квятковский С.А., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., х.ғ.к. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

«Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов»: Материалы Межд. научно-практ. конф. / Сост.: к.х.н. Темирова С.С., к.т.н. Кульдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 с.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»: Халықар. ғыл. практ. конф. материалдары / Құраст.: х.ғ.к. Темирова С.С., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 б.

ISBN 978-601-323-132-7

В Материалах конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов» представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований в области металлургии цветных, редких и благородных металлов, обогащения минерального и техногенного сырья, получения высокочистых металлов и перспективных материалов, а также разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем, процессов и аппаратов.

Материалы конференции предназначены для ученых и специалистов, работающих в области переработки минерального сырья и материаловедения.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары» атты конференцияның материалдарында түсті, сирек және асыл металдар металлургиясы, минералдық және техногенді шикізаттарды байыту, тазалығы жоғары металдар мен келешегі зор материалдарды алу, сонымен қатар жаңа технологиялық схемаларды, үрдістерді және аппараттарды жасап шығару және олардың бұрыннан келе жатқан түрлерін жетілдіру салаларындағы іргелі және қолданбалы зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Конференция материалдары материалтану және минералды шикізаттарды өңдеу саласында жұмыс жасайтын ғалымдар мен мамандарға арналған.

УДК 669
ББК 34.3

ISBN 978-601-323-132-7

© АО «ИМиО», 2018

ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРОВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСНОГО АЛЮМОЖЕЛЕЗИСТОГО КОАГУЛЯНТА

<https://doi.org/10.31643/2018-7.33>

*Бондаренко И.В.¹, Тастанов Е.А.^{1,2}, Мырзахметов М.М.², Умбетова Ш.М.²
ORCID: 0000-0003-2925-3020

¹АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан, *igor1957@mail.ru;

²НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», г. Алматы, Казахстан

Аннотация. *Казахстанские и российские города испытывают значительный дискомфорт из-за выбросов в атмосферу сероводорода. Основными источниками выбросов являются канализационные сети и предприятия. Учеными АО «Институт металлургии и обогащения» разработан комплексный алюможелезистый коагулянт-адсорбент общего применения («КАКАО») на основе промпродуктов АО «Алюминий Казахстана», позволяющий быстро связывать и осаждать соединения серы в нерастворимый сульфид железа. Реагент «КАКАО» может применяться как на больших канализационных станциях, так и на небольших участковых КНС, вплоть до очистки им стоков индивидуальных домостроений.*

В последние годы многие города Казахстана и России испытывают значительный дискомфорт из-за наличия газообразного сероводорода в их атмосфере. Например, только за вторую половину 2017 года в г. Актобе 96 раз наблюдалось превышение ПДК по сероводороду в атмосфере города. Периодически превышение ПДК по сероводороду фиксируется в городах Атырау, Астане, Москве. Негативная ситуация с сероводородом связана с 2 основными факторами: деятельностью таких промышленных предприятий, как нефтедобывающие, нефтеперерабатывающие и спиртовые заводы, а также с состоянием городских канализационных сетей и септиков в частных домах.

К основным причинам ухудшения экологического состояния городов по сероводороду можно отнести: изношенность канализационных сетей негерметичность канализационных насосных станций, близкое расположение жилых домостроений к полям фильтрации, отсутствие использования в борьбе с сероводородом современных технологий и реагентов. К числу важных факторов, способствующих появлению газообразного сероводорода, является рН природной воды и наличие микроорганизмов в системе трубопроводов нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий и городской канализации.

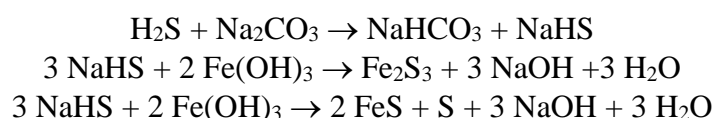
Российскими учеными были изучены биологические процессы, протекающие в трубопроводах. Суть микробиологических процессов преобразования серосодержащих соединений основывается на жизнедеятельности различных микроорганизмов с разнообразными морфологическими и биохимическими характеристиками, которые преобразуют серосодержащие соединения в разных экологических условиях до конечных или промежуточных продуктов трансформации. Нормальный окислительно-восстановительный процесс трансформации серосодержащих соединений (опуская детали процесса восстановления сероводорода) выглядит следующим образом: (органическая сера в нефти и нефтепродуктах, выделениях человека, белках, аминокислотах и др. органических отходах, сульфаты) \rightarrow H_2S (сероводород) \rightarrow HS^- (сульфиды) \rightarrow RS^- (меркаптаны) \rightarrow S^0 (сера элементная) \rightarrow $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (тиосульфат) \rightarrow $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (тетратионат) \rightarrow HSO_3^- (сернистая кислота) \rightarrow SO_3^{2-} (сульфит) \rightarrow H_2SO_4 (серная кислота) \rightarrow SO_4^{2-} (сульфаты) [1].

Авторами обзора методов борьбы с сероводородом при добыче нефти дан анализ причин возникновения и методов борьбы с сероводородом при добыче нефти [2]. Отмечено, что на сегодняшний день существуют физические способы (дегазация нефти) и химические методы нейтрализации сероводорода [3].

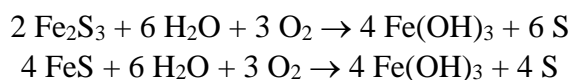
Основным физическим способом борьбы с сероводородом, растворенным в канализационных и промышленных стоках, является их длительная аэрация с окислением сероводорода до элементарной серы. Из практики работы коммунальных хозяйств известно, что необходимо поддерживать значение рН стоков в интервале 6,5-7,5 при этом ХПК (химическое потребление кислорода) равно 100-175 мг/л. За 15 часов аэрирования в аэротенках содержание сероводорода снижается с 20 до 2 мг/л. При снижении рН стоков ниже 6 процесс очистки от сероводорода ухудшается, а при рН менее 5 очистка вообще не происходит [4]. Химические методы удаления сероводорода в продукции нефтяных скважин основаны на его экстракции растворами химических реагентов (поглотителей сероводорода) и их условно делят на три основных [5]: нейтрализация с получением органических соединений серы (сульфидов, меркаптанов, дисульфидов); нейтрализация с получением неорганической соли (сульфида, сульфита, сульфата); окислительно-восстановительный метод с получением серы. Выбор метода определяется с учетом технологической и экономической эффективности, доступности химического реагента и отсутствия побочных явлений в процессах добычи, транспорта и подготовки нефти. Для удаления сероводорода в продукции добывающих скважин требуется применение химических реагентов с получением соединений серы. [5].

Для интенсификации процесса очистки предлагается использовать газообразные сильные окислители. Активность вещества как окислителя определяется величиной окислительного потенциала. Первое место среди окислителей занимает фтор, который из-за высокой агрессивности не может быть использован на практике. Для других веществ величина окислительного потенциала равна: для озона - 2,07; хлора - 0,94; пероксида водорода - 0,68; перманганата калия - 0,59 [6].

Ряд технологических решений предусматривают подщелачивание сероводородных стоков с переводом их в слабощелочную область и взаимодействие с соединениями железа по следующим реакциям:



Железный реагент, используемый в процессе, может быть регенерирован по реакциям:



Соединения железа оцениваются как одни из наиболее эффективных в нейтрализации сероводорода [5]. Скорость и полнота процесса адсорбции растворенного сероводорода соединениями железа в значительной степени определяется формой нахождения гидроксидов железа в водных растворах. Наибольшей реакционной способностью обладают коллоидные соединения, которые могут быть получены из различных кислотных соединений железа (нитраты, хлориды, сульфаты) гидролизом.

Существует ряд технологий, использующих при очистке органические соединения, соли мышьяка, коагулянты, флокулянты и т.д.

Некоторые авторы статей предлагают удалять сульфидсодержащие соединения анаэробным микробиологическим методом [7].

Однако все вышеперечисленные технологические решения в условиях промышленных предприятий и городского хозяйства требуют огромных капитальных вложений и площадей под оборудование и централизации при обработке стоков, использования небезвредных соединений тяжелых металлов-окислителей.

В условиях большого города (Астана, Актобе, Актау) значительна доля в загрязнении воздушного бассейна участковых канализационных насосных станций, очистка стоков на которых методом аэрации невозможна, так как они располагаются в черте города.

Серьезную проблему представляют физически большие объемы накопившихся очищенных канализационных стоков. Например, сточные воды малых населенных мест подвергаются механической очистке и сбросу на пониженные места рельефа местности, а городские сточные воды после биологической очистки направляются в накопители хранения, которых в республике более тысячи [8].

Требует пересмотра нормативно-правовая база очистки, сброса и утилизации сточных вод и их осадков. В таких странах, как Испания, Италия, Португалия, Греция, Турция, Кипр сточные воды после механической и биологической очистки полностью используются для орошения сельскохозяйственных культур. В СССР существовали «Нормы и ТУ использования сточных вод на орошение технических и кормовых культур». К сожалению, в РК нормативно-правовой базы утилизации промышленных и сточных вод и их осадков нет. На наш взгляд, использование сточных вод на цели орошения решает две проблемы: рационального использования и охраны водных ресурсов; продовольственную – за счет повышения урожайности сельскохозяйственных культур с проведением ирригационных мероприятий.

Учеными АО «Институт металлургии и обогащения» и АО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева» предлагается неокислительный химический метод связывания сероводорода и меркаптанов в сульфиды железа с применением комплексного алюможелезистого коагулянта («КАКАО»), полученного при переработке промпродукта глиноземных производств. Комплексный коагулянт представляет собой сухой мелкодисперсный порошок серого или красного цвета. Механизм его работы при очистке стоков, содержащих сероводородные соединения, заключается в следующем: при взаимодействии суспензии порошка (Ж:Т=10:1) со сточной водой, желательно при слабом перемешивании, он вступает во взаимодействие с кислотными анионами, в том числе содержащимися в самом реагенте, что приводит к мгновенному образованию активированных катионов двух- или трехвалентного железа, которые взаимодействуют с растворенным сероводородом и образуют нерастворимые сульфиды железа. Для ускорения осаждения серосодержащих соединений железа в состав «КАКАО» введен алюминиевый коагулянт, способствующий образованию быстро осаждаемых флокул. Процесс образования, укрупнения и быстрого осаждения флокул регулируется развитой поверхностью дополнительного компонента, входящего в рецептуру «КАКАО», который в значительной мере состоит из активированного силиката кальция.

Реагент «КАКАО» может легко дозироваться и применяться как на больших станциях очистки, представляющих поля отстаивания и фильтрации канализационных и промышленных стоков, так и на небольших участках КНС, вплоть до очистки им стоков индивидуальных домостроений.

С целью апробации предлагаемого реагента «КАКАО» в лабораторных условиях в г. Алматы выполнены исследования по очистке текущих канализационных стоков. Опыты в условиях г. Алматы не совсем корректны, так как рН водопроводной воды 8,2, что значительно выше, чем в столице и других областных центрах Казахстана. С целью корректировки результатов исследований, водопроводная вода подкислялась до рН 6,5 соляной кислотой. Канализационные стоки представляют собой жидкую субстанцию желто-коричневого цвета, с содержанием 6-7% твердого, со значительным включением

плавающих частиц и масляной пленкой на поверхности, имеющих выраженный сильный сероводородный запах. По предложенной методике эксперимента в два мерных цилиндра емкостью по 1 дм³ наливали по 1 дм³ стоков. Один из цилиндров контрольный без подачи реагента, в другой подавалась суспензия коагулянта с содержанием 50,75 и 100 мг твердого. Оба цилиндра одновременно трехкратно быстро перемешивались мешалками, фиксировалось время начала эксперимента и начинался процесс осаждения, коагуляции осадка и очистки. Процесс очистки имеет период индукции около 5 сек., когда видимых изменений не происходит. Затем в цилиндре, куда подавался реагент, начинался период интенсивной реакции и хлопьеобразование, сопровождающееся быстрым осаждением и осветлением пульпы.



Рисунок 1 - Хлопьеобразование при взаимодействии КАКАО с канализационным стоком

Если в контрольном цилиндре процесс сгущения составил в среднем 90 секунд с образованием гелеобразного осадка, то в цилиндрах, куда подавался реагент, произошло осветление верхней жидкой части практически до бесцветного прозрачного раствора и образование достаточно плотного твердого осадка на дне цилиндра. Раствор, куда подавалось 50 мг сухого коагулянта, имел слабый сероводородный запах, а при подаче 75 и 100 мг реагента запах полностью исчезал. ХПК исходного канализационного стока – 152,5 мг/дм³, при расходе 50 мг коагулянта 2,5 мг/дм³, при 75 мг – 0,54 мг/дм³, а 100 мг – 0,05 мг/дм³. При подаче повышенных количеств коагулянта исчезают масляные и нефтяные пленки с поверхности цилиндра, происходит практически полная очистка стоков от сероводородных соединений, сильно уменьшается цветность жидкой части.

На основе знаний о поведении растворов, содержащих растворенный сероводород, и методах их очистки авторами разработана технология получения на основе промпродукта глиноземного производства комплексного коагулянта-адсорбента – «КАКАО» с его апробацией в лабораторном масштабе для очистки канализационных стоков, содержащих растворенный сероводород в условиях г. Алматы. Получены положительные результаты, свидетельствующие о возможности применения реагента «КАКАО» при очистке сероводородных сточных и промышленных вод.

Реагент без особых финансовых затрат может выпускаться в промышленных количествах, необходимых для его использования на канализационных насосных станциях и фильтрационных прудах в городах Казахстана.

Для каждого из казахстанских городов, в атмосфере которых присутствует газообразный сероводород, появившийся при эксплуатации канализационных станций и фильтрационных прудов, септиков в частных домовладениях, необходимо выполнение работ по применимости «КАКАО» при очистке сероводородных стоков, с определением норм расхода реагента, способа подачи и конструкций дозирующих устройств реагента.

ЛИТЕРАТУРА

1 Третьяков С.Ю., Мелехин А.Г. Технологии обезвреживания сульфидов в бытовых сточных водах // Экология и промышленность России. - 2012. - №1. - С. 12-16.

2 Чурикова Л. А., Уарисов Д. Д. Обзор методов борьбы с сероводородом при добыче нефти // Технические науки: проблемы и перспективы: материалы IV Межд. науч. конф. Санкт-Петербург, 2016. - С. 109-113. - URL <https://moluch.ru/conf/tech/archive/166/10854/>.

3 Резяпова И. Б. Сульфатвосстанавливающие бактерии при разработке нефтяных месторождений. - Уфа: Гилем, 1997. - 51с.

4 Экология справочник. Очистка сточных вод от сероводорода.

5 Масланов А. А. Предотвращение осложнений при добыче высокосернистой нефти // Современные наукоемкие технологии. - 2005. - № 11. - С.59.

6 Теоретические основы защиты окружающей среды. Химические методы очистки сточных вод. Studme.jrg.

7 Дан Е.Л., Неверова-Дзиопак Е.В., Бутенко Э.О., Капустин А.Е. Анаэробный микробиологический метод очистки водоемов, загрязненных металлургическими шлаками. Вісник Приазовського державного технічного університету Маріуполь. Серія: Технічні науки. 2015. - Вип. 30. - Т. 2. - С. 214-219.

8 Мырзахметов М. М. Наилучшие доступные технологии очистки сточных вод в Казахстане. Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева. г.Алматы.2017.

CHEMICAL METHOD OF SEWAGE AND INDUSTRIAL WASTEWATERS PURIFICATION CONTAINING HYDROGEN SULPHIDE COMPOUNDS USING A COMPLEX COMPOUND OF ALUMINIUM AND FERRUM AS COAGULANT AGENT

***Bondarenko I.V.¹, Tastanov Ye.A.^{1,2}, Myrzakhmetov M.M.² Umbetova Sh.M.²**

ORCID: 0000-0003-2925-3020

¹“Institute of Metallurgy and Beneficiation” JSC, Almaty, Kazakhstan, *igor1957@mail.ru;

²“Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev” NJSC,
Almaty, Kazakhstan

Abstract. *Many of both Kazakhstani and Russian cities experience significant discomfort caused by hydrogen sulphide release into the atmosphere. The main sources of the emissions are sewage nets and industrial enterprises. A group of scientists from Joint-Stock Company “Institute of Metallurgy and Extraction”, have developed a complex compound of aluminium and ferrum as coagulant- adsorbent agent of general application (KAKAO) based on middling products of the Joint Stock “Kazakhstani Aluminium” capable of quickly binding and depositing Sulphur compounds into insoluble ferric sulphide. The “KAKAO” reagent can be applied both at large sewage stations and at small sewage pump stations and even be used in order to purify the sewage wastes of private houses.*