УДК 544.35, 54, 47, 72; 556.11; 542.943:546.221; 628.543.49; 631.6.03

А.С. НОСКОВ
Новосибирский государственный технический университет
Н.М. ДОБРЫНКИН, М.В. БАТЫГИНА
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г.Новосибирск

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ СУЛЬФИДНЫХ СТОКОВ

Исследован процесс жидкофазного окисления кислородом сульфидсодержащих сточных вод в присутствии пористого графитоподобного материала Сибунит, используемого в качестве катализатора и адсорбента. Процесс очистки включает две последовательные стадии. Использование Сибунита в качестве катализатора в реакциях окисления и в качестве адсорбента для извлечения органических веществ позволяет осуществить окисление сульфидов в сульфаты при температуре $T = 110 \div 130$ °С (стадия 1), окисление сероорганических и органических компонентов при $T = 200 \div 220$ °С (стадия 2), и, таким образом, решить проблему обезвреживания щелочных сульфидных стоков и опасных продуктов дегазации сточных вод.

The process of liquid-phase oxidation of sulfide-containing waste water by oxygen over porous Sibunit graphitic material used as a catalyst and an adsorbent has been investigated. The cleaning process comprises of two successive stages. Use of Sibunit as a catalyst in oxidation reactions as well as an adsorbent for extraction of organic substances from waste waters allows executing oxidation of sulfide-ions to sulfates at $T = 110 \div 130$ °С (stage 1) and oxidation of sulfur-organic and organic components at $T = 200 \div 240$ °С (stage 2) and solving fully the problem of neutralization of toxic substances contained in alkaline sulfide waste waters.

Проблема малозатратного и эффективного способа очистки сточных вод наиболее остро стоит в нефтехимии, целлюлозно-бумажной, текстильной промышленности (особенно красильные производства), органическом синтезе, пищевой промышленности и др. Одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод от растворенных в них токсичных соединений, способных подвергаться окислительным превращениям, является процесс каталитического окисления токсикантов кислородом в жидкой фазе при повышенных давлении и температуре. Этот метод успешно применяется при очистке различных сточных вод, содержащих примеси в концентрации 1-100 г/л. Для утилизации токсичных компонентов из низкоконцентрированных растворов предложена защищенная патентом адсорбционно-каталитическая жидкофазная технология с регенерацией адсорбента-катализатора жидкофазным окислением. В данной работе исследована возможность применения обеих упомянутых жидкофазных технологий для обезвреживания щелочных сульфидных стоков нефтехимических производств, которые вследствие высокой токсичности не могут быть утилизированы с помощью традиционных методов очистки.

В этой связи рассмотрены возможности применения углеродных каталитических систем на основе пористых графитоподобных материалов семейства Сибунит, проявляющих как каталитическую активность в реакциях жидкофазного окисления кислородом, так и адсорбционные свойства.

Эксперименты проводились с использованием реальных стоков и модельных растворов сульфида натрия ($C_{Na_2S} = 0{,}2 \div 2{,}0$ моль/л, $pH = 11{,}0 \div 14{,}0$) в статической установке полного перемешивания с реактором автоклавного типа. Окисление органических и сероорганических веществ проводились при температуре 180-240 °С при давлении ки-

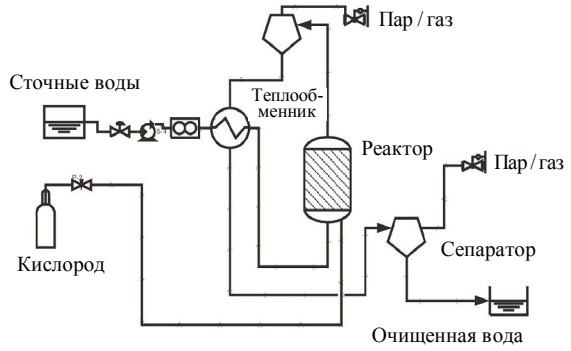


Схема установки для переработки сульфидных стоков окислением в слое твердого углеродного катализатора с получением сульфата натрия

слорода 1,0-4,0 МПа. В качестве катализаторов использовались различные типы пористого графитоподобного углерода Сибунит, отличающиеся между собой текстурой, прочностью, размером частиц и природой и концентрацией функциональных групп на их поверхности.

В экспериментах с участием всех исследованных типов Сибунита в низкотемпературной области (50-80 °С) сульфат натрия не образовывался. В этом случае появлялись сульфит-тиосульфатные смеси; влияние исследованных катализаторов на скорость протекания реакции оказалось незначительным, что свидетельствует о значительном вкладе гомогенных стадий. При повышении температуры наблюдается преимущественное окисление сульфида натрия в сульфат. Среди исследованных нами различных катализаторов, наиболее активными и селективными в отношении реакции окисления сульфида натрия в сульфат оказались углеродные материалы Сибунит.

Наиболее эффективно реакция образования сульфата натрия протекает при температуре 100-110 °С и использовании высокодисперсных образцов всех типов Сибунита со средним размером частиц менее 100 мкм.

На основе полученных результатов и критериальных зависимостей* по массообмену твердого катализатора и жидкой фазы осуществлены расчеты реактора производительностью 17 $м^3$/ч для переработки сульфидно-щелочных сточных вод нефтехимического производства (C_{Na_2S} = 0,2÷0,35 моль/л):

Размеры реактора, м:	
внутренний диаметр	0,78
высота	0,5
Загрузка катализатора, т	0,14
Конверсия Na_2S в течение 5-20 мин, %	99,95
Селективность образования Na_2SO_4 в течение 5-20 мин, %	До 97

Основными элементами технологической схемы установки (см. рисунок) являются реактор окисления (цилиндрический автоклав, изготовленный из нержавеющей стали), воздуходувка, насос для жидкости, циркуляционный насос, теплообменник, бак для раствора, направляющегося на переработку, и бак для хранения продукта. Исходные стоки через фильтр подаются в реактор с катализатором типа Сибунит; в реакторе одновременно производят подъем температуры до 100-125 °С и подают воздух при давлении 10-15 атм в количестве 1,0-1,4 от необходимого по стехиометрии для полного окисления присутствующих в растворе сульфид-ионов в сульфат. В это время очищаемая вода циркулирует по контуру теплообменник – реактор. Очищенная вода, содержащая сульфат-ионы, сбрасывается в канализацию (или, при высокой концентрации сульфата, на узел выделения этого продукта), парогазовая смесь направляется в печь дожига или на факел.

Для решения проблемы обезвреживания дегазируемых продуктов и глубокой очистки стока от органических и сероорганических веществ, нами рассмотрены возможности адсорбционно-каталитического метода с применением в качестве катализатора-адсорбента Сибунита. В этом случае процедура очистки заключается в следующем: на первой стадии осуществляют обезвреживание сульфида по схеме, аналогичной уже рассмотренной, на второй – проводят адсорбцию органических компонентов с последующим жидкофазным окислением адсорбированных веществ.

* *Кириллов В.А.* Реакторы с участием газа, жидкости и твердого неподвижного катализатора. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997.

Схема переработки сульфидных стоков (см. рисунок) дополняется реакторами-адсорберами, работающими циклично в режимах адсорбции-регенерации, и каталитическим дожигателем, обеспечивающим нейтрализацию газовых выбросов во время переходных режимов реакторов-адсорберов. Первоначально проводят очистку от сульфида натрия. Дальнейшая процедура очистки заключается в пропускании очищаемого водного раствора, содержащего сульфаты, сероорганические и органические вещества, через зернистый слой катализатора-адсорбента при нормальных условиях (T = 20 °C, p = 1 атм) до слоя примесей загрязняющих веществ (продолжительность стадии адсорбции 30-100 ч). Одновременно повышают температуру на входе в слой и за счет подачи воздуха – давление в реакторе. Адсорбированные на углеродном материале примеси при этом быстро каталитически окисляются в жидкой фазе в безвредные соединения: диоксид углерода и сульфаты (продолжительность каталитической стадии 1-1,5 ч), в результате чего слой оказывается готовым к повторному использованию для адсорбционной очистки раствора.

Активность и стабильность работы катализатора-адсорбента Сибунит были проверены в условиях лабораторных испытаний на проточной установке в течение 100-часового цикла очистки сульфидно-щелочного стока. В течение указанного периода каких-либо изменений в работе катализатора обнаружено не было, катализатор сохранил свои физико-химические свойства, обеспечивая расчетные параметры очистки, что позволяет рекомендовать его для широкого использования в процессах очистки сточных вод.

Результаты экспериментального исследования показали возможность решения проблемы обезвреживания щелочных сульфидных стоков путем применения жидкофазных технологий с использованием пористого графитоподобного материала Сибунит в качестве адсорбента и катализатора.

Рассмотренные технологические схемы пригодны для решения более широкого круга проблем, связанных с очисткой сточных вод, и могут быть рекомендованы к применению на промышленных предприятиях различного профиля.