

УДК 628.349.094.3

ШЛЫКОВА А.Ю., студент гр. МЭ-11 (РХТУ)
Научный руководитель ИВАНЦОВА Н.А., к.х.н., доцент (РХТУ)
г. Москва

ОЧИСТКА ЩЕЛОЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОКОВ ОТ СУЛЬФИДОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ

Одной из ключевых проблем современности является образование больших объемов сточных вод, образующихся во многих сферах промышленности. Их рост связан с увеличением численности населения и их запросами, а также с непрекращающимся промышленным развитием [1].

В качестве примера загрязнителя можно привести предприятия нефтегазо-промышленного комплекса. Преимущественно эта отрасль промышленности является источником образования больших объемов сернисто-щелочных сточных вод (СЩС). Данные стоки представляют собой сложносоставные водные растворы, содержащие неорганические и органические компоненты. Характерная особенность СЩС – наличие в сточных водах серосодержащих соединений, представленных в большинстве своем в виде сульфид-ионов, а также меркаптанов, меркаптидов и других соединений [2]. Данные вещества являются токсичными, способны вызывать коррозию оборудования, а также обладают неприятным запахом [3]. Всё это указывает на сложность очистки таких сточных вод.

Среди традиционных методов очистки СЩС выделяют физические, химические и комплексные. Однако все они имеют ряд недостатков, например, недостаточное удаление сульфидов, образование промежуточных продуктов и забивка оборудования, а также большие затраты на реагенты. Всё вышесказанное говорит о необходимости поиска новых альтернативных методов очистки для сернисто-щелочных сточных вод.

В последнее время всё большее внимание уделяется передовым окислительным процессам, в частности, электрохимическим (EAOPs – Electrochemical Advanced Oxidation Processes). Они широко используются для удаления трудноокисляемых веществ. В процессе электрохимического окисления образуются активные гидроксил-радикалы, обладающие высокой окислительной способностью [4]. Поэтому в данной работе исследуется электрохимическое окисление щелочного стока нефтеперерабатывающего производства с добавлением NaCl и без него и оценивается эффективность удаления высокотоксичных сульфидов.

Объектом исследования была реальная сульфидсодержащая сточная вода с значением $pH = 12,2$, ОВП = -350 мВ, концентрацией $[S^{2-}] = 1300$ мг/л, концентрацией $[SO_4^{2-}] = 85$ мг/л. Эксперименты по окислению СЩС с помощью электрохимических методов проводились в ячейке с разделенными катодным и анодным отсеками с помощью мембраны. Общий объем стока для электролиза составил 350 мл, объем анолита – 175 мл. В качестве электролита был выбран раствор NaCl (17%), добавляемый в количестве 2 мл на весь объем. Электроокисление

проводили в гальваностатическом режиме с помощью титановых электродов, покрытых слоем рутения и иридия, при плотности тока 270 А/м^2 . Время обработки раствора варьировалось от 10 до 60 минут.

В процессе электроокисления сточной воды контролировались следующие параметры: концентрация соединений серы в виде сульфидов и сульфатов, водородный показатель стока (рН) и редокс-потенциал (ОВП).

Измерения концентраций серных соединений ($[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{S}^{2-}]$) осуществлялись методами фотометрии (по метиленовому синему) и турбидиметрии (в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.159-2000) соответственно. Физико-химические параметры раствора (рН и ОВП) контролировались устройством YIERYL TPN01137.

На первом этапе исследования были проведены опыты по окислению разбавленного СЩС электрохимическим методом с дополнительным внесением NaCl. На рисунке 1 представлен график изменения концентрация сульфид- и сульфат-ионов от времени окисления сточной воды в присутствии электролита.

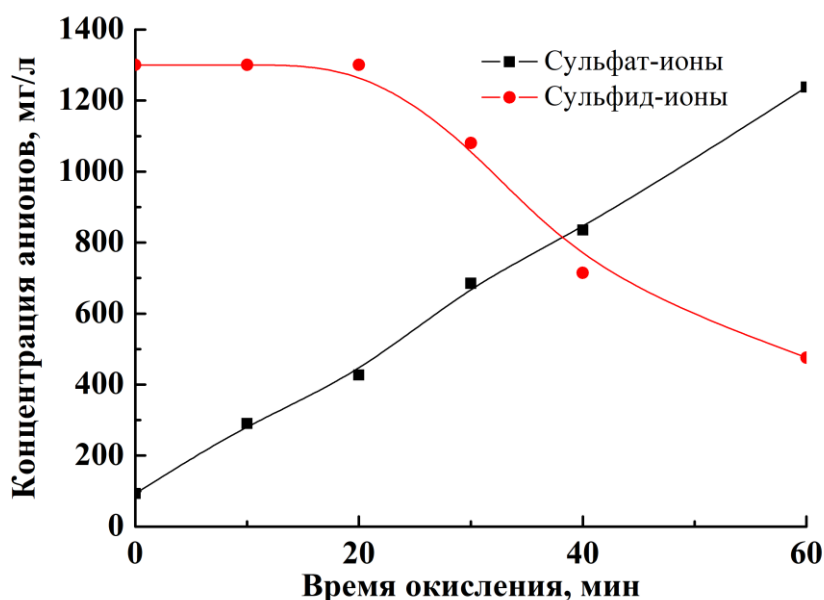


Рисунок 1. Изменение концентраций сульфид- и сульфат-ионов при электрохимическом окислении СЩС в присутствии электролита

Из полученных данных видно, что изменение концентрации сульфидов наблюдается не сразу, а лишь спустя 20 минут электрохимического окисления. В то же время концентрация сульфатов начинает возрастать с первых минут процесса. Данный эффект может быть обусловлен образованием гипохлорит-ионов, инициирующих деструкцию органических соединений, присутствующих в сточной воде, с последующим их окислением до сульфатов. Количественные показатели демонстрируют снижение концентрации сульфид-ионов в 2,7 раза и одновременное увеличение концентрации сульфат-ионов в 14,6 раза. Эффективность удаления высокотоксичных соединений в виде S^{2-} составила 63,4%. Также через 60 минут обработки стока в анолите были получены следующие данные: рН = 2,8 и ОВП = -40 мВ.

На втором этапе исследования были проведены опыты по электрохимическому окислению СЩС без дополнительного внесения электролита. На рисунке 2 представлена кинетика изменения концентраций сульфид- и сульфат-ионов без использования электролита.

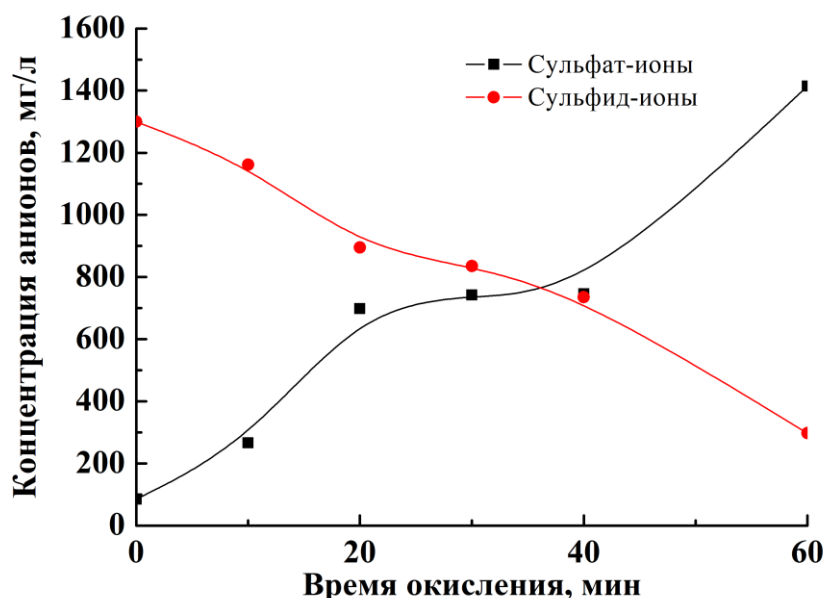


Рисунок 2. Изменение концентраций сульфид- и сульфат-ионов при электрохимическом окислении СЩС без присутствия электролита

По данным, полученным на втором этапе исследования, видно, что концентрация сульфид- и сульфат-ионов начинает меняться с момента начала электроокисления СЩС, хотя и неравномерно. Концентрация сульфидов падает в 4,4 раза, а концентрация сульфатов возрастает в 16,6 раз. Эффективность удаления $[S^{2-}]$ в данном случае составила 77,2%. Также на этом этапе исследования были получены следующие данные в анолите: $pH = 3,5$ и ОВП = -39 мВ.

На основе данных, полученных на каждом этапе исследования, можно сделать вывод, что эффективность удаления высокотоксичных соединений серы в виде $[S^{2-}]$ выше в случае электроокисления СЩС без внесения дополнительных реагентов. В присутствии электролита NaCl на аноде может происходить его электролиз с образованием хлора (Cl_2) и гипохлорит-ионов (OCl^-). Эти процессы конкурируют с окислением сульфидов за электроны, что снижает эффективность целевого процесса. Молекулярный хлор и гипохлорит-ионы могут также участвовать в побочных реакциях, отвлекая часть окислительного потенциала от сульфидов. В процессе электрохимического окисления СЩС в обоих случаях наблюдается переход окислительно-восстановительного потенциала с -350 мВ до -39 мВ через 60 минут обработки раствора. Такое изменение может говорить об окислении S^{2-} до SO_4^{2-} с переходом из восстановительной среды в окислительную, а также об эффективной работе анода, генерирующего окислители в виде гипохлорит-ионов или гидроксил-радикалов.

Таким образом, можно сделать вывод, что электрохимическое окисление является перспективным методом очистки сернисто-щелочных сточных вод. В ходе проведенных экспериментов максимальная эффективность удаления высокотоксичных сульфид-ионов составила 77,2% в процессе электроокисления без внесения дополнительного электролита. Это говорит о более «чистом» методе, так как в этом случае минимизируется возможность образования токсичных хлорорганических соединений. К тому же это уменьшает затраты на внесение дополнительных реагентов в сток.

Проведенные исследования подтверждают, что электрохимическое окисление может являться эффективным альтернативным методом очистки сернисто-щелочных сточных вод, обладающих сложным составом. Данная технология не требует внесения дополнительных добавок, а также объединения нескольких методов очистки. Однако необходимы дальнейшие исследования для поиска оптимальных условий окисления с целью достижения большей эффективности удаления сульфид-ионов, а также наименьших затрат на электроэнергию. Этот метод можно отнести к наилучшим доступным технологиям для очистки сернисто-щелочных сточных вод.

Список литературы:

1. Kuznetsov V. V. et al. Study of the Process of Electrochemical Oxidation of Active Pharmaceutical Substances on the Example of Nitrofurazone ((2 E)-2-[(5-Nitro-2-furyl) methylene] hydrazine Carboxamide) //Water. – 2023. – V. 15. – N. 19. – P. 3370.
2. Будник В. А., Бобровский Р. И., Бабкин Д. Е. Комплексные методы очистки сернисто-щелочных сточных вод нефтеперерабатывающих производств //Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2019. – №. 5. – С. 58-85.
3. Jin L. et al. Data-driven insights into treatment of sulfur-containing organic wastewater //Journal of Cleaner Production. – 2023. – V. 433. – P. 139878.
4. Najafinejad M. S. et al. Application of electrochemical oxidation for water and wastewater treatment: an overview //Molecules. – 2023. – V. 28. – N. 10. – P. 4208.