

УДК 628.349.094.3

ШЛЫКОВА А. Ю., студент гр. МЭ-11 (РХТУ)

СЕЛЕЗНЕВА М. А., студент гр. Э-41 (РХТУ)

Научный руководитель ИВАНЦОВА Н. А., к.х.н., доцент (РХТУ)
г. Москва**ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ
СТОЧНЫХ ВОД ОТ СУЛЬФИД- И СУЛЬФАТ-АНИОНОВ**

Одной из наиболее актуальных проблем современности является вопрос рационального использования водных ресурсов планеты. Промышленные сточные воды содержат большой спектр загрязняющих веществ, представляющих опасность для окружающей среды, а также для производственного оборудования. В качестве примера таких стоков можно привести сернисто-щелочные стоки (СЩС), образующиеся на предприятиях нефтегазохимического комплекса.

Сернисто-щелочные сточные воды – это стоки, состоящие из водных растворов различных серосодержащих солей натрия, а также других поллютантов, например, углеводородов, взвесей и органических примесей и многих других. Такие сточные воды образуются в результате очистки газов пиролиза от дигидросульфида и углекислого газа, а также при щелочной обработке фракций нефтепродуктов. Наличие такого рода загрязняющих веществ указывает на то, что прямой сброс СЩС недопустим и требует предварительного обезвреживания [1].

Существующие методы очистки СЩС, такие как аэрация, отпарка и добавление реагентов, имеют ряд недостатков, среди которых выделяют технологическую сложность, ограниченную направленность метода и недостаточно эффективное удаление из стока сульфид-ионов, которые являются высокотоксичными и коррозионно-активными [2]. Поэтому необходим поиск новых технологий очистки таких сточных вод.

В настоящее время передовые окислительные технологии (AOPs — Advanced Oxidation Processes) всё чаще находят применение в очистке стоков со сложным составом. Одним из таких процессов является использование УФ-излучения совместно с пероксидом водорода. В ходе реализации этой технологии образуются гидроксил-радикалы, обладающие высоким потенциалом окисления. Именно они деструктируют загрязняющие вещества [3, 4].

Как следствие, целью данной работы является оценка возможности применения фотоокисления в присутствии пероксида водорода ($\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$) в очистке сернисто-щелочных сточных вод от сульфид- и сульфат-анионов.

Исследования по фотохимическому окислению проводили на установке, подробно представленной в работе [5]. В экспериментах в качестве источника излучения использовали ртутную лампу низкого давления (РЛНД) и импульсную ксеноновую лампу (ИКЛ). Объектом исследования был реальный разбавленный сернисто-щелочной сток нефтегазохимического предприятия. Объем стока во всех экспериментах составлял 150 мл, объем добавки – пероксида водорода (3%) – 1,5 мл. Время обработки варьировалось от 5 до 60 минут. В ходе экспериментов

сульфат-анионы определяли турбодиметрическим методом, а сульфид-анионы – спектрофотометрическим.

На первом этапе исследования проводилось фотохимическое окисление СЩС с помощью лампы РЛНД. На рисунке 1 представлены полученные данные.

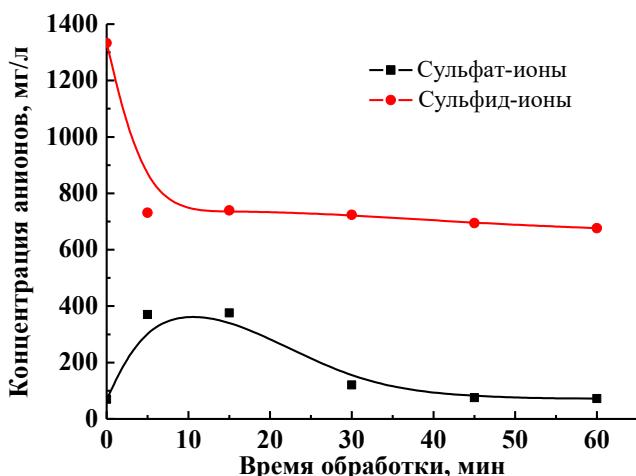


Рисунок 1. Изменение концентраций сульфид- и сульфат-анионов от времени фотохимического окисления СЩС с помощью лампы РЛНД

По полученным данным видно, что при обработке стока концентрация сульфид-анионов уменьшается, а концентрация сульфат-анионов имеет экстремальный характер. Сульфид-анионы имеют очень высокую начальную концентрацию (1350 мг/л), и в первые 5-10 мин наблюдается очень быстрое ее снижение (до 730 мг/л). После первоначального резкого снижения (примерно после 15 мин) скорость реакции замедляется, и кривая выходит на плато и демонстрирует очень медленное, постепенное снижение. К концу эксперимента (60 мин) концентрация сульфид-анионов составляет около 680 мг/л. Концентрация сульфат-анионов в исходном стоке низка и составляет около 60 мг/л. В начальный период (до 15 мин) наблюдается резкий рост концентрации сульфатов. Это увеличение, вероятно, связано с тем, что сульфаты являются промежуточным продуктом фотоокисления сульфидов ($S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$). Далее концентрация достигает своего пика приблизительно на 15-20 мин, составляя около 370 мг/л, и после концентрация сульфат-анионов начинает резко снижаться. Таким образом, процесс обработки обеспечивает значительную, но не полную, трансформацию сульфидов, причем основная часть реакции происходит в начальный период. Столь небольшое увеличение концентрации сульфат-анионов может быть связано с образованием в процессе фотохимического окисления сульфит-анионов, которые в данной работе не рассматривались.

Такой характер зависимости, где наблюдается резкое снижение концентрации сульфидов, накопление сульфатов, а затем его разложение, характерен для многостадийных окислительных процессов, особенно при использовании ртутной лампы низкого давления (которая излучает преимущественно в УФ-С диапазоне, 254 нм).

На втором этапе исследования проводилось фотохимическое окисление СЩС с помощью лампы ИКЛ. На рисунке 2 представлены полученные данные.

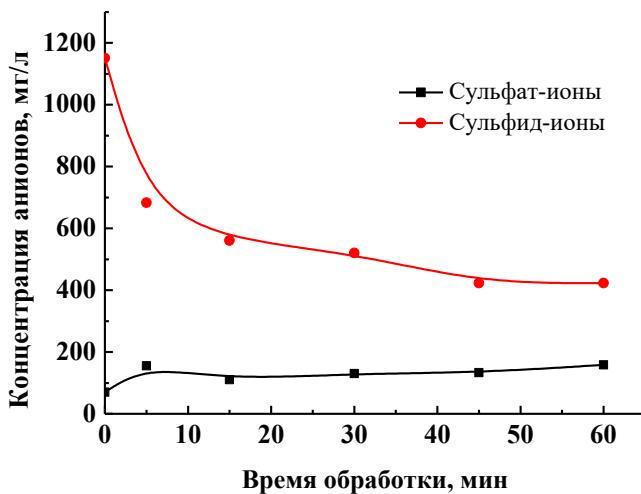


Рисунок 2. Изменение концентраций сульфид- и сульфат-анионов от времени фотохимического окисления СЩС с помощью лампы ИКЛ

Из полученных данных видно, что наибольшее снижение/увеличение концентрации анионов происходит в первые 5 минут обработки раствора, что, как и в случае с РЛНД, может быть связано с большой начальной концентрацией гидроксильных радикалов. Концентрация сульфидов уменьшилась практически в 3 раза, а сульфатов — увеличилась в 2 раза спустя 60 минут обработки стока. В отличие от рис. 1, после достижения пика концентрация сульфат-анионов не снижается и остается относительно стабильной или очень медленно растет до конца эксперимента, достигая около 160 мг/л к 60-й минуте.

Конечная концентрация сульфид-анионов при использовании ИКЛ ниже (около 400 мг/л) по сравнению с применением РЛНД (680 мг/л). Это может быть связано с тем, что ксеноновая лампа облучает в широком спектре. Кроме того, импульсное излучение может генерировать более высокие мгновенные концентрации активных радикалов, что может быть более эффективно для окисления некоторых загрязняющих веществ, присутствующих в стоке.

Использование совместного действия УФ-излучения и пероксида водорода для очистки СЩС может быть одним из альтернативных методов. В последнее время этот метод находит всё большее распространение в очистке сточных вод, имеющих сложный состав. Изученный метод фотоокисления СЩС демонстрирует высокую эффективность в отношении деструкции сульфид-анионов (до 63% за 60 минут) с образованием стабильных сульфат-анионов.

Также фотоокисление в присутствии пероксида водорода является весьма перспективным в рамках наилучших доступных технологий (НДТ) для очистки промышленных стоков. Метод обеспечивает высокую скорость реакции, использует экологически чистые окислители (активные формы кислорода) и может быть интегрирован в существующие схемы водоочистки для обеспечения экологических нормативов по сбросу сернистых соединений.

Список литературы:

1. 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.
2. Allegue T., Arias A., Linares A., Omil F., Garrido J.M. Impact of dissolved sulfide on a hybrid membrane bioreactor treating the effluent of a mainstream up-flow anaerobic sludge blanket //Environmental Science: Water Research & Technology. – 2023. – V. 9. – N. 10. – P. 2733-2744.
3. Шейнкман Л.Э., Савинова Л.Н., Дергунов Д.В., Тимофеева В.Б. Усовершенствованные окислительные процессы очистки промышленных сточных вод //Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19. – №. 6. – С. 32-36.
4. Stasinakis A. S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review //Global NEST journal. – 2008. – V. 10. – N. 3. – P. 376-385.
5. Шлыкова А.Ю., Дубровина В.Н., Кулебякина А.И., Иванцова Н.А. Кинетика деструкции метиленового синего под воздействием импульсной ксеноновой лампы //Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. – 2024. – №. 3. – С. 136-145.