

**ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРСПЕКТИВНИХ
СПОСОБІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД
КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА**

© 2009 Слободської С.О., д.т.н.,
Сінкевич І.В., к.т.н.,
Тульський Г.Г., д.т.н.,
Шульга К.І. (НТУ „ХПИ”)

Описано існуючі, а також перспективні методи очищення стічної води коксохімічного виробництва. Розглянуто електроліз як перспективний метод очищення стічних вод. Досліджена залежність ступеня знефенолювання стічних вод коксохімічного виробництва від зміни вихідної концентрації забруднювача та від тривалості процесу.

The existing and perspective methods of the coking plant effluent water treatment are described. The electrolysis as a perspective method of effluent water treatment is proposed. Dependence of degree of phenols purification from the effluent waters of coking production was estimated with the change of initial contamination concentration and process time.

Ключові слова: електроліз, стічна вода, фенол, ступінь очищення, концентрація, тривалість електролізу.

Вступ

Проблема очищення виробничих стоків від розчинених у воді органічних речовин, зокрема фенолів, є однією з найбільш важливих і одночасно важко розв'язуваних. Незважаючи на великий обсяг вітчизняних і закордонних

розробок, дану проблему не можна вважати вирішеною. По-перше, технологія досить повного очищення води, як правило, диктує дотримання особливих умов, що важко здійснити на практиці. По-друге, багато ефективних способів глибокого очищення потребують значних економічних і ресурсних витрат, використання дефіцитних реагентів з наступною їхньою регенерацією, утилізацією відходів; для більшості підприємств усе це виконати дуже складно. Тому пошук нових ефективних способів очищення промислових стічних вод є, як і раніше, актуальним.

З деструктивних методів очищення найбільш поширеними є електрохімічний, електрокаталітичний та метод реагентної відновлювально-окиснювальної деструкції. Ці методи мають як певні переваги, так і деякі недоліки [1-5]. В теперішній час метод електрохімічної деструкції органічних речовин в стічній воді набув широкого визнання. Підставою для цього є значні успіхи в області теоретичних досліджень, розробок нових мало зношуваних анодних матеріалів, конструктивного оформлення апаратів [6-9]. Перспективним є застосування методу об'ємного мікродугового розряду для обробки розчинів. Ефективність застосування цього методу для очищення стічної води забезпечується високим тиском і температурою в зоні розряду та значною питомою потужністю [10].

Успішність впровадження електрохімічної технології обробки стічної води базується на грамотному виборі матеріалу аноду. Від вирішення цієї задачі залежить конструкція електролізера, питомі витрати електроенергії, напрямки і селективність перебігу електродних процесів.

Більшість розроблених і впроваджених у виробництво анодних матеріалів призначені для електролізу концентрованих розчинів хлориду натрію. Це анодні матеріали на основі RuO_2 та IrO_2 . Платиновотитанові аноди є мало доступними для обробки стічної води. Друга велика група матеріалів на основі оксидів неблагородних металів (Co_3O_4 , Fe_2O_3 , PbO_2) має високу ефективність при синтезі гіпохлориту натрію, але аноди з таким покриттям не виготовляються промисловістю. Тому значний інтерес для електрохімічної обробки стічної води коксохімічних виробництв викликає застосування вуглецевих, коксових та вуглеграфітових анодів. Їх доступність для підприємств, простота застосування та каталітична активність при низьких концентраціях хлориду вказує на перспективність досліджень можливості використання цих матеріалів для деструкції фенолів в стічній воді коксохімічних виробництв.

Методика експерименту

Електрохімічний обробці піддавали стічну воду коксохімічного виробництва ВАТ „Запоріжжкокс”, відібрану до установки біохімічного очищення, та контрольний розчин з концентрацією фенолу 1000 мг/дм^3 .

Бездіафрагмовий електролізер складався з пластикового корпусу та електродного блоку. Електродний блок мав анод зі стабільними розмірами або насипний. Анод зі стабільними розмірами являв собою титановий струмовідвід, на який було нанесено каталітично активне покриття $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ (ОРТА) та PbO_2 . Площа робочої поверхні аноду складала 20 см^2 , анодна густина струму – $0,1 \text{ А/см}^2$. У якості катоду використовували пластини з вуглецевої сталі, однакові за розміром з анодом.

Насипний анод складався з часток коксу та графіту кубічної форми (довжина сторони – 1-2 см). В електролізер завантажували 1 кг насипного аноду. Струмове навантаження – 5 А. Катоди були виготовлені з перфорованих труб з вуглецевої сталі. Від контакту з насипним анодом катоди відокремлювала пластикова сітка.

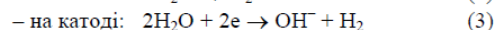
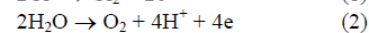
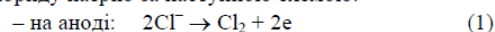
Для утворення активного хлору у воду додавали хлорид натрію у кількості 20 г/дм^3 .

Вміст фенолу в воді визначали титрометричним методом за допомогою бромід-броматної суміші. Вміст гіпохлориту натрію в обробленій воді визначали за допомогою йодометричного титрування. Розбіжності результатів експериментів знаходились у межах абсолютної похибки $\pm 5 \text{ мг/л}$.

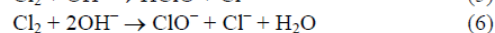
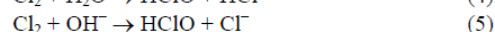
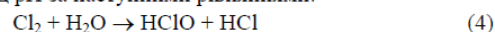
Результати експерименту та їх обговорення

Деструкція органічних речовин, що містяться у стічній воді коксохімічного виробництва, здійснюється під дією електрохімічно синтезованого активного кисню та активного хлору.

Так як стічна вода коксохімічного виробництва має велику кількість шкідливих домішок, найбільш шкідливою з котрих є фенол, то дослідження процесу окиснення фенолу проводили на модельному розчині зі вмістом фенолу 1000 мг/дм^3 . Вважали, що фенол окиснюється гіпохлоритом натрію, який утворюється при бездіафрагмовому електролізі водних розчинів хлориду натрію за наступною схемою:



Хлор, що утворився, підлягає гідролізу в залежності від рН за наступними рівняннями:



Досліджували каталітичну активність різних типів анодних матеріалів. Отримані залежності наведені на рис. 1. З досліджуваних анодних матеріалів найбільшу каталітичну активність в реакції виділення хлору, а відповідно і в утворенні гіпохлориту натрію має ОРТА. Однак ОРТА не розрахований на роботу в розчинах хлориду натрію з низькою концентрацією. Двоокис свинцю є більш придатним при електролізі розчинів з низьким вмістом хлориду натрію, крім того його каталітична активність не знижується при додаванні у

розчин сульфат-іонів та органічних речовин, що, адсорбуючись на поверхні аноду, витісняють з неї хлорид-іони. Вуглеграфітові та коксові електроди поступаються в каталітичній активності ОРТА, однак вони є більш стійкими при електролізі розчинів з низькою концентрацією NaCl.

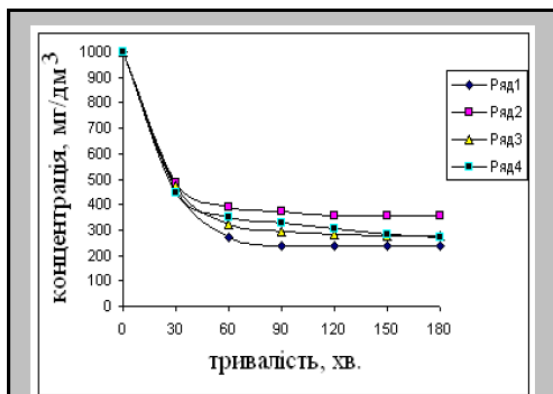


Рис. 1 Залежність концентрації фенолів у стандартному розчині від тривалості протікання електролізу та матеріалу аноду
Ряд 1 – ОРТА; ряд 2 – вуглецево-графітовий електрод; ряд 3 – насіпний електрод з коксу; ряд 4 – насіпний електрод з графіту

Згідно рис. 1 для всіх використаних анодів концентрація фенолів у воді на протязі першого часу різко знижується. Подальша електрохімічна обробка розчину призводить до незначного зниження концентрації фенолу. Останнє характерно для бездіафрагмового електролізу і пояснюється відновленням на катоді продуктів анодного окиснення.

Найбільш ефективним для окиснення фенолу виявилось застосування ОРТА. Результати для вуглеграфітового та коксового електроду практично співпадають і незначно поступаються ОРТА. Найнижчу ефективність показав анод з покриттям з двоокису свинцю.

Механізм процесу електроокиснення органічних речовин на малозношуваних анодах є складним і достатньо не досліджений. Перебіг електрохімічної стадії суміщений з процесами адсорбції органічних речовин на поверхні аноду, взаємодії адсорбованих речовин з частками радикального типу, що утворилися внаслідок перебігу анодного процесу, десорбції продуктів окиснення. Це може пояснити виникнення каталітичної активності та селективності певного матеріалу аноду до певного типу органічних речовин.

Наявність певних аніонів у складі електроліту (Cl^- , SO_4^{2-} , CNS^- і т.п.) сприяє появі на поверхні малозношуваного аноду певних груп радикального

типу, що також впливає на перебіг процесу окиснення органічної речовини.

Характер отриманих даних (залежність концентрації фенолів від тривалості проведення електролізу графічно подібна до спадаючої експоненти) дає можливість висловити гіпотезу про перший порядок досліджуваної реакції. На користь цієї гіпотези свідчить те, що для здійснення електролітичного розкладу молекули фенолу не потрібні ніякі інші реагенти. Процес відбувається лише під впливом електричних факторів – різниці потенціалів (напруги) та сили електричного струму.

Збільшення температури розчину знижує перенапругу електродних реакцій, що полегшує процес окиснення. Але зростання температури вище від 60 °С призводить до забруднення атмосфери в зв'язку з випаровуванням фенолів з води. Також підвищення температури вище 40 °С призводить до розкладу гіпохлориту натрію, що знижує ефективність електрохімічної обробки.

Другий етап роботи – вивчення електрохімічного окиснення фенолів у стічній воді коксохімічного виробництва з наступними характеристиками:

– вміст фенолу, мг/дм³	850;
– біхроматна окиснюваність, мг O_2 /дм³	4100;
– вміст сульфату амонію, г/дм³	30;
– вміст тіоімідазолідону-2 (етилентіомочевини), г/дм³	0,89;
– вміст етиленбісдітіокарбамінової кислоти, г/дм³	0,3;
– загальний вміст сірковуглецю, г/дм³	2,1;
– рН	7.

Після електролізу вода не має запаху. Характеристика води після електролізу:

– біхроматна окиснюваність, мг O_2 /дм³	580;
– вміст мурашиної кислоти, мг/дм³	575;
– вміст формальдегіду, мг/дм³	5;
– вміст сульфату амонію, г/дм³	30;
– вміст сіркоорганічних домішок	відсутні.

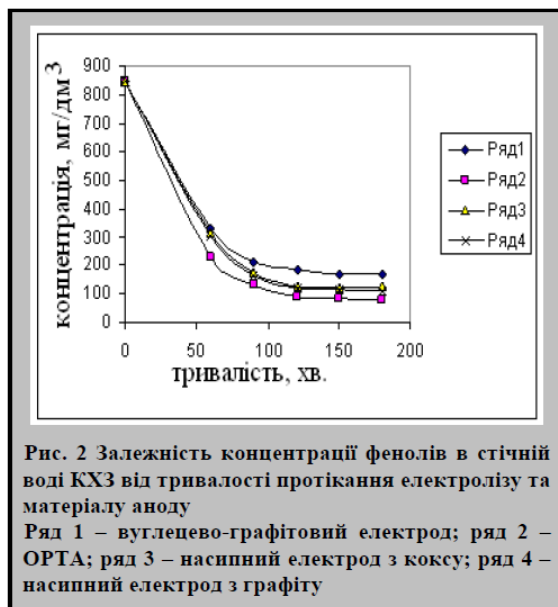
Ступінь очищення води від сіркоорганічних домішок – 100 %, по біхроматній окиснюваності – 86 %.

Отримані результати, наведені на рис. 2, свідчать, що за кінетикою процесу електроліз стічної води відбувається подібно до електролізу контрольного розчину фенолу. Однак у графічних залежностях для стічної води є деякі відмінності від результатів, одержаних для контрольного розчину.

Швидкість окиснення фенолу дещо знизилась, однак знизилась і кінцева концентрація фенолу у розчині. Це пояснюється наявністю у стічній воді інших органічних речовин, які електро- і хемосорбуються на поверхні електродів і з одного боку гальмують перебіг електродних процесів, а з іншого є каталізаторами-переносниками часток радикального характеру, які сприяють більш глибокому окисненню фенолу у порівнянні з контрольним розчином.

Виходячи з рис. 1 та 2, можна зробити висновки, що електроліз краще протікає на ОРТА електроді, ніж на

вуглеграфітовому. Це пов'язано з тим, що поруватість вуглеграфітового електроду більша, ніж у ОРТА, і як наслідок цього – вища реальна електродна поверхня. Останнє призводить до зниження виходу за струмом хлору і збільшенням виходу за струмом сумішеної анодної реакції виділення кисню.



В зв'язку з тим, що в стічних водах містяться хлориди, які інтенсифікують електрохімічне окиснення органічних речовин, концентрація фенолів при очищенні води зменшується в порівнянні зі стандартною водою на 100 мг/дм³. Та кінцева концентрація фенолів у воді все ж складає 110 мг/дм³.

Підвищення концентрації фенолів у воді з 55 до 110 мг/дм³ пов'язано з тим, що хінони та малеїнові кислоти частково відновлюються на катоді. Тому має сенс розділяти анодний та катодний простір за допомогою діафрагми. Але це значно ускладнить конструкцію електролізера та може сприяти хлоруванню домішок органічних речовин в стічній воді коксохімічного виробництва.

Внаслідок проведення експериментів була отримана залежність ступеню очищення від тривалості проведення електролізу (рис. 3).

Ступінь очищення розраховували за формулою:

$$\eta = \frac{C_0 - C_k}{C_0} \cdot 100\%, \quad (7)$$

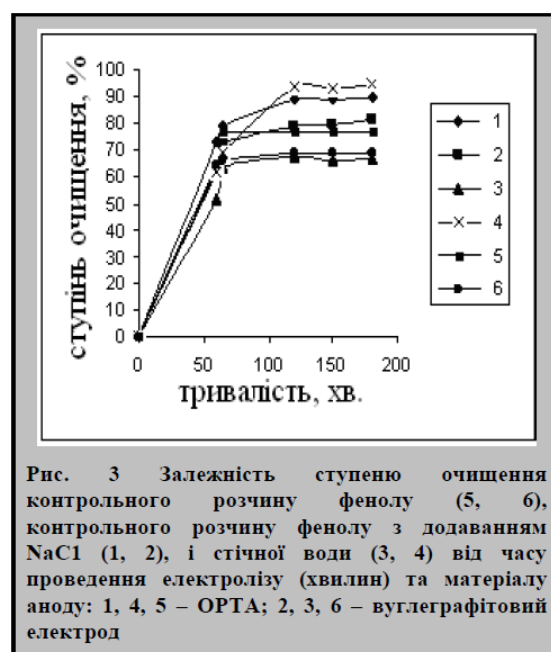
де η – ступінь очищення, %;

C_0 – початкова концентрація фенолів у воді, мг/дм³;

C_k – кінцева концентрація фенолів у воді, мг/дм³.

З наведених даних видно, що за першу годину електролізу феноли руйнуються в середньому на 65 %, подальше проведення електролізу збільшує ступінь очищення в середньому ще на 20 %. Також можна побачити, що ступінь очищення залежить від матеріалу, з якого зроблений електрод, та від умов протікання електролізу.

За першу годину проведення електролізу стандартного розчину на ОРТА-електроді ступінь очищення складає приблизно 73 %, за другу годину ступінь очищення підвищується на 4 % і при подальшому проведенні електролізу ступінь очищення не змінюється. З цього можна зробити висновок, що доцільно проводити електроліз впродовж перших 2^х годин.



За першу годину проведення електролізу стандартного розчину на вуглеграфітовому електроді ступінь очищення складає приблизно 64 %, за другу годину електролізу ступінь очищення підвищується на 4 %, та складає 68 %. Подальше проведення електролізу недоцільне, бо ступінь очищення не збільшується.

Як видно з рис 3, за першу годину ступінь очищення від фенолів у стандартному розчині з додаванням хлориду натрію на ОРТА-електродах складає 74 %, після 1,5 годин проведення електролізу ступінь очищення незначно зростає та складає 78 %, впродовж наступних 30 хвилин ступінь очищення підвищується майже на 10 % та складає 89 %. Подальше проведення процесу недоцільне, бо частина хінонів відновлюється

до фенолів, в зв'язку з чим ступінь очищення зменшується на 3 % та складає приблизно 83%.

Також була отримана залежність ступеню очищення стандартного розчину фенолів з додаванням хлориду натрію на вуглеграфітовому електроді. За першу годину проведення електролізу ступінь очищення складає 63 %, за наступні 30 хвилин проведення електролізу ступінь очищення підвищується до 75 %, через дві години проведення електролізу ступінь очищення складає 79 %, подальше проведення електролізу не має сенсу, оскільки ступінь очищення зменшується на 6 % і складає 73 %.

При проведенні електролізу стічної води коксохімічного виробництва було виявлено, що на ОРТА-електродах за першу годину 62 % фенолів зруйнувались, за наступні 30 хвилин ступінь очищення збільшується на 7 % та складає 69 %, а на другій годині проведення електролізу ступінь очищення різко підвищується на 25 % та складає 94 %. Такий різкий стрибок ступеню очищення пов'язаний з тим, що у стічній воді містяться роданіди та ціаніди, які також руйнуються при проведенні електролізу та виділяють тепло, яке полегшує протікання самого процесу через збільшення температури та зменшення перенапруги на електродах. Але при проведенні електролізу стічної води на вуглеграфітовому електроді ступінь очищення складає всього лише 68 %.

Висновки

На перебіг процесу електрохімічної деструкції фенолу в стічній воді коксохімічного виробництва впливає матеріал, з якого виготовлено електрод, та умови проведення електролізу. Також на швидкість руйнування фенолів впливає присутність „активного хлору”, який є ефективним каталізатором – переносником окиснення органічних сполук.

Встановлено, що ОРТА має найбільшу селективність стосовно реакції утворення „активного хлору” серед всіх інших розглянутих анодних матеріалів. З другого боку, застосування ОРТА передбачає високий вміст хлорид-іону в розчині (не менш 100 г/дм³). При низькому вмісті хлорид-іону переважним анодним процесом на ОРТА є виділення кисню, що призводить до руйнування активного шару RuO₂.

За показниками селективності та каталітичної активності графітові та коксові електроди поступаються ОРТА, але ці матеріали не потребують таких значних концентрацій хлорид-іону та можуть застосовуватись у якості насипного аноду.

Можливість використання насипних графітових та коксових електродів значно спрощує конструкцію електролізера та робить її доступною, а технологічний

процес знешкодження стічної води – простим та економічно доцільним.

З урахуванням всіх вище перелічених висновків є доцільним в умовах коксохімічного виробництва застосовувати в якості анодів доступний дешевий матеріал – насипні коксові електроди. У якості матеріалу катодів рекомендуємо використовувати вуглецеву сталь.

Бібліографічний список

1. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. *Технология электрохимической очистки воды.* – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.
2. Краснобородько И.Г. *Деструктивная очистка сточных вод от красителей.* – Л.: Стройиздат, 1988. – 194 с.
3. Зубарев С.В., Кузнецова Е.В., Берзун Ю.С., Рубинская Э.В. *Применение окислительных методов для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.* – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1987.
4. Гринберг А.М. *Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов.* – М.: Металлургия, 1988. – 212 с.
5. Петряев Е.Н., Власов В.И., Сосоновская А.А. *Новые методы очистки сточных вод.* // *Обзорн. Информ. Мин.: Белорус. НИИ НТИ.* 1985.
6. Мазанко М.Ф., Новиков Е.А., Эбериль Е.А. *Металлоксидные аноды в хлорной промышленности: достижения, проблемы, перспективы* // *Научные труды НИИ "Синтез"* – М.: Московская типография № 11, 1996. – 534 с.
7. Слипченко А.В., Максимов В.В., Кульский Л.А. *Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий вододобработки* // *Химия и технология воды.* – 1993. – Т. 15. – № 3. – С. 180-231.
8. Калиновский Е.А. *Стойкие аноды – одно из звеньев технического прогресса в прикладной электрохимии* // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2003. – Т. 34. – № 5. – С. 117-121.
9. Тульский Г.Г., Сенкевич И.В., Назаров А.В. *Физико-химические свойства оксидного свинцово-титанового покрытия анода.* *Вісник Національного технічного університету "ХПИ".* – Харків: НТУ "ХПИ", 2007. – № 32. – С. 153-157.
10. Слободской С.А., Трегубов Д.Г. *Микродогвая очистка сточных вод* // *Кокс и химия.* – 1997. – № 6. – С. 30-32.

Рукопис поступив в редакцию 20.10.2008