BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
ISSN 1991-3494
Volume 5, Number 369 (2017), 62 – 67

**A. B. Baeshov, A. E. Konurbaev, T. Je. Gaipov, A. Mahanbetov,
B. Je. Myrzabekov, N. Sarsenbaev, U. A. Abduvalieva**

JSC «D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan.
E-mail: bayeshov@mail.ru, abibulla.kon@mail.ru, tolya77784@mail.ru, armanmab@mail.ru,
myrzabekbegzat@mail.ru, nurjan_s_b@mail.ru, abdumida14@gmail.com

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL METHOD AND TESTING OF PILOT SEMI-INDUSTRIAL ELECTROLYSIS OF CLEANING TECHNICAL CONDENSATE FROM PHENOLS, AMMONIUM OF NITROGEN AND SULFIDES

Abstract. Our technology for cleaning the process condensate of the delayed coking by a combined method for phenols, sulphides and ammonium of nitrogen allows us to carry out purification by electro-oxidation of harmful components.

At change in current strength and flow of technical condensate after two-stage electrolysis, the oxidation depth of sulfides was about 100.0%, phenol – 99.0%, ammonium of nitrogen 60.0%.

A high degree of purification is achieved due to the fact that chemical oxidation of pollutants with oxychlor (ClO) takes place, the synthesis of which is carried out during the ongoing electrolysis. Thus, comparable degrees of purification are obtained by combining different purification methods.

Keywords: electrochemistry, sewage, phenol, ammonium of nitrogen, sulfides, lump electrodes, water purification.

УДК 541.13; 628.3

**А. Б. Баешов, А. Е. Конурбаев, Т. Э. Гаипов, А. Маханбетов,
Б. Э. Мырзабеков, Н. Сарсенбаев, У. А. Абдувалиева**

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА И ПРОВЕДЕНИЕ ПИЛОТНЫХ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПО ОЧИСТКЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТА ОТ ФЕНОЛОВ, АММОНИЙНОГО АЗОТА И СУЛЬФИДОВ

Аннотация. Предлагаемая нами технология очистки технологического конденсата установки замедленного коксования комбинированным методом от фенолов, сульфидов и аммонийного азота позволяет провести очистку методом электроокисления вредных компонентов.

При варьировании силы тока и расхода техконденсата после двухэтапного электролиза глубина окисления сульфидов составила около 100,0%, фенола – 99,0%, аммонийного азота – 60,0%.

Высокая степень очистки достигнута благодаря тому, что имеет место и химическое окисление загрязняющих веществ оксихлором (ClO), синтез которого осуществляется при протекающем электролизе. Таким образом, получены сопоставимые степени очистки при комбинировании различных методов очистки.

Ключевые слова: электрохимия, сточные воды, фенол, аммонийный азот, сульфиды, кусковые электроды, очистка воды.

Производственные сточные воды машиностроительных и нефтеперерабатывающих заводов являются одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды [1-4]. Утилизация и обезвреживание сточных вод составляет одну из самых важных экологических проблем настоящего времени и в этом направлении наработано множество разнообразных технологических приемов [5, 6]. Несмотря на разнообразие методов очистки [7-18], решение вопроса данной проблемы до сих пор остается открытым. Поэтому нами разработана технология электрохимической очистки технологического конденсата установки замедленного коксования (УЗК) с применением кусковых электродов, позволяющая произвести очистку технологического конденсата от фенола, сульфида и аммонийного азота [19, 20]. Применение диафрагменных электролизеров с кусковыми электродами благодаря своим геометрическим параметрам позволяет существенно интенсифицировать электрохимические процессы, (таких как, разделение анодного пространства от катодного, развитая поверхность контакта с частицами загрязняющих веществ).

Целью работы является проведение опытно-полупромышленных испытаний комбинированной технологии электрохимического окисления фенола, аммонийного азота, нефтепродуктов и сульфидов в водно-технологическом конденсате до заводского блока очистки сульфидсодержащих стоков УЗК.

Для снижения расхода гипохлорита натрия была разработана конструкция мембранного электролизера, состоящая из анодов – ОРТА (окисно-рутениевых титановых анодов), где катодное пространство отделено от анодного катионитовой мембраной МК-40. Преимущество данного способа заключается в том, что образовавшиеся на катоде гипохлорит-ионы не могут проникнуть к катоду, что препятствует восстановлению гипохлорит-ионов на катоде. Поскольку скорость химического окисления фенола и аммонийного азота требует больше времени, то гипохлорит-ионы задерживаются в растворе до 1 часа. Полное разделение католита от анолита дает возможность селективно синтезировать гипохлорит-ионы из хлорид-ионов, продукта окисления гипохлорита натрия. Таким образом, была достигнута 1,5-2 кратная экономия реагента гипохлорита натрия. Эти преимущества данной конструкции позволяют существенно снизить себестоимость процесса очистки и уменьшить конструкционные размеры электролизной очистки технологического конденсата УЗК.

На рисунке 1 представлена схема усовершенствованной укрупненной пилотной установки с увеличенной производительностью 3500 л/ч.

Рисунок 1 – Усовершенствованная принципиальная технологическая схема проведенного пилотного испытания

Из рисунка 1 видно, что технологический конденсат подается в маслоотделитель, где происходит отделение нефтепродуктов механическим и электрофлотационным методами, после этого конденсат подается в электролизер с кусковыми графитовыми анодами, далее поступает во второй диафрагменный электролизер с кусковыми анодами с разделенными катодными пространствами. При соблюдении токовой нагрузки сточная вода очищается от основных количеств сульфид-ионов и фенолов. Для повышения степени очистки от фенолов в анолит вводится электросинтезиро-

ванный активный гипохлорит натрия. Таким образом, повышается степень очистки от фенолов и аммонийного азота. Для повышения эффективности электроокисления технологического конденсата нами предусмотрен частичный возврат очищаемого раствора на начальную точку ввода конденсата циркуляционным насосом. Это приведет к повторному прохождению непрорегировавщего фенола через фильтрующий кусковой анод, а также к возврату хлорида натрия для улучшения электропроводности конденсата.

На рисунке 2 показана принципиальная схема электролизера по выработке гипохлорита натрия для усовершенствованной установки. Катоды – нержавеющие листы. Аналогично, устанавливали ОРТА (окисно- рутениевые титановые аноды) аноды. Катодное пространство отделено от анодного катионитовой мембраной МК-40. На каждый отсек католита и анолита с нижней части электролизера подается 20 % раствора хлорида натрия. На катоде генерируются гидроксил-ионы и водород газ, на аноде хлор газ. Хлор, взаимодействуя с гидроксилом, образует гипохлорит ионы. Образовавшийся гипохлорит натрия выводится из верхней части электролизера и подается в анодный отсек второго электролизера (разделенного от катодного пространства).

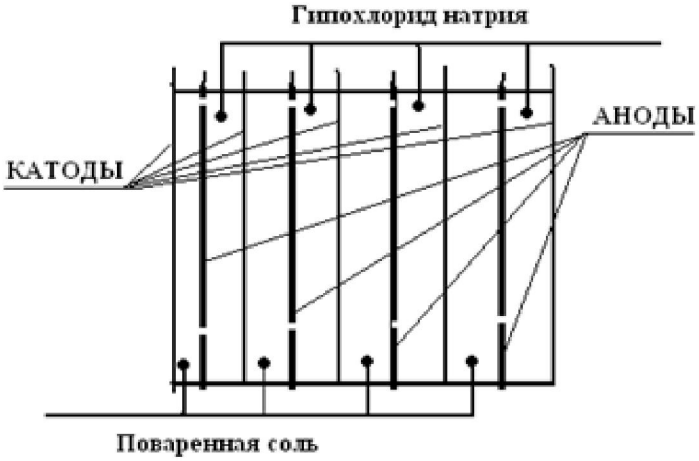

Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема усовершенствованного электролизера по выработке гипохлорита натрия из поваренной соли

Во втором электролизере имеются 7 анодов и 5 катодов. Изготовленные из нержавеющей стали катоды, одновременно играют роль проницаемых перегородок. Пространство между катодами формирует анодную камеру, которая разделяется от катодов пористыми перегородками и заполняется кусковыми графитовыми электродами.

Для поляризации кусковых электродов на каждой анодной секции расположены токоподводы из графита, в которые дополнительно для уменьшения падения напряжения вставлены графитовые стержни, что позволяет улучшить контакт по длине секции. Аноды также соединены параллельным проводом с внешней стороны данной установки. Для циркуляции электролита в катодах присутствуют пропускные отверстия, расположенные в нижних и верхних частях поочередно. Описанная конструкция обеспечивает несквозное протекание электролита, а последовательное, через каждую секцию.

Электрохимическое окисление фенола сопровождается с образованием малеиновой кислоты и диоксида углерода:

$$C_6H_5OH + 7\,HOH \leftrightarrow HOOCHC{=}CHCOOH + 2CO_2 + 8H_2 \quad (1)$$

Окисление других компонентов идет по реакциям:

$$S^{2-} + 4H_2O + 2e^- = SO_4^{-2} + 4H_2^+ \quad (2)$$

$$2NH_4^+ + 2e^- = N_2 + 4H_2^+ \quad (3)$$

$$2NH_4^+ + 3NaClO \rightarrow N_2 + 3NaCl + 3H_2O + 2H^+ \quad (4)$$

Результаты анализа очищенной воды

Место отбора	Сульфиды		Аммонийный азот		Фенол	
	концент-рация, мг/л	степень очистки α, %	концент-рация, мг/л	степень очистки α, %	концент-рация, мг/л	степень очистки α, %
Исходный конденсат	192	–	90	–	11	–
Промежуточный конденсат	0,19	99,9	54	40	0,6	94,5
Конечный конденсат	0	100	36	60	0,1	99,0

По полученным данным (таблица) можно судить о том, что в целом сульфиды и фенолы достаточно легко окисляются и показали высокие степени очистки: для сульфидов – 100,0 %, фенола – 99 %. Аммонийный азот также окисляется на аноде, однако скорость окисления этого процесса ниже, чем вышеуказанных двух соединений, так как степень очистки от аммонийного азота составила – 60,0%.

Разработанный электролизер показал значительную активность окисления аммонийного азота и фенола. По экономической характеристике способ электрохимического синтезирования гипохлорита из поваренной соли является примерно в два раза выгоднее, вследствие его низкой стоимости. Такая низкая стоимость электрогенерированного гипохлорита натрия по сравнению с покупным обусловлена физико-химическими свойствами продукта.

Гипохлорит натрия является нестойким продуктом, только за первые дни хранения и транспортировки теряется 1,0-0,5% активного хлора в сутки. С учетом доставки и хранения привозные гипохлориты могут терять первоначальное содержание активного хлора на 20-50%, а электрогенерированный гипохлорит в нашем случае моментально вводится в процесс очистки, сохраняя активный хлор без потерь, тем самым требуется меньшее количество реагента.

Таким образом, предлагаемая технология имеет ряд преимуществ:

- низкая себестоимость;
- маневрированность – возможность оперативно изменять количество и концентрацию гипохлорита натрия;
- экологическая безопасность продукта, так как образующийся продукт сразу подается в зону реакции и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ильичев, В. Ю. Основы проектирования экобиозащитных систем: учебное пособие / В. Ю. Ильичев, А. С. Гринин. – Москва: ЮНИТИ-ДАНА, **2002**. – 207 с.

[2] Панов, В. П. Теоретические основы защиты окружающей среды: учебное пособие / В. П. Панов, Ю. А. Нифонтов, А. В. Панин; под ред. В. П. Панова. – Москва: Академия, **2008**. – 313 с.

[3] Процессы и аппараты защиты гидросферы: учебное пособие / А. И. Козлов и др.; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. агентство по образованию, Чуваш. гос. ун-т им. И. Н. Ульянова. – Чебоксары: Изд-во ЧГУ, **2009**. – 355 с.

[4] Техногенные системы и экологический риск: лаб. практикум / Чуваш. гос. ун-т им. И. Н. Ульянова. – Чебоксары: Изд-во ЧГУ, **2008**. – 79 с.

[5] Водоотводящие системы промышленных предприятий: учебник / С. В. Яковлев и др.; под ред. С. В. Яковлева. – Москва: Стройиздат, **1990**. – 511 с.

[6] Гидрогеологические исследования для обоснования подземного захоронения промышленных стоков / сост. Н. В. Тарасова и др., под ред. В. А. Грабовникова. – Москва: Недра, **1993**. – 335 с.

[7] Андрианов, А. П. Очистка сточных вод с применением технологии мембранного биореактора / А. П. Андрианов // Экология производства. – **2012**. – № 11. – С. 66- 74.

[8] Бляшина, М. В. Использование анаэробно-аэробного биореактора для очистки сточных вод // Водоочистка. – **2013**. – № 4. – С. 19- 23.

[9] Большаков, Н. Ю. Биологические методы очистки сточных вод от органических веществ и биогенных элементов: о биотехнологии, обеспечивающей очистку стоков / Н. Ю. Большаков // Экология производства. – **2013**. – № 4. – С. 64-69.

[10] Ши-сянь, В.В. Угольные адсорбенты для очистки сточных вод / В.В. Ши-сянь, Р.Х. Гумаров, А. А. Агзамходжаев // Экология производства. – **2012**. – № 2. – С. 66- 69.