



УДК 628.349.094.3

Исследование процесса окисления компонентов сернисто-щелочной сточной воды с использованием в качестве катализатора Ni^{2+} -содержащего гальваностока



А. В. Савельева, С. Н. Савельев, А. С. Левин, С. В. Фридланд

Савельева Анна Владимировна, аспирант кафедры инженерной экологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, savelyeva_anna@rambler.ru

Савельев Сергей Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, savelyevsn@rambler.ru

Левин Александр Сергеевич, магистр кафедры инженерной экологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, lev-joker@mail.ru

Фридланд Сергей Владимирович, доктор химических наук, профессор кафедры инженерной экологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, fridland@kstu.ru

Исследования влияния различных концентраций ионов никеля (II) на интенсивность окисления поллютантов смесевой сточной воды озono-воздушной смесью в течение 30 минут с концентрацией озона 3 мг/л показали, что при добавлении ионов никеля (II) в концентрации 300 мг/л достигается максимальная степень очистки сточной воды в результате проведения окислительных процессов по значению химического потребления кислорода (ХПК), равная 40,4%, что на 10,1% больше по сравнению с каталитическим окислением поллютантов исследуемой сточной воды с участием кислорода воздуха. В результате проведенных исследований выявлены оптимальные условия для реализации эффективной очистки сточных вод химического производства с использованием в качестве катализатора Ni^{2+} -содержащей сточной воды гальванического производства – окисление поллютантов озono-воздушной смесью с содержанием 300 мг/л ионов никеля (II) в течение 30 минут барботирования. Достигнуты суммарные степени очистки сточной воды по показателям ХПК и щелочности, равные 90,0% и 94,2% соответственно. Выявлен наибольший эффект очистки при использовании в качестве катализатора Ni^{2+} -содержащей гальванической сточной воды по сравнению с применением Cu^{2+} -содержащего гальванического стока, при этом разница степени очистки сточной воды на стадии окисления поллютантов по значению ХПК составила 10,1%.

Ключевые слова: углеводороды, ионы никеля (II), кислород воздуха, озono-воздушная смесь.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-415-420>

В настоящее время особую экологическую опасность представляют сернисто-щелочные сточные воды (СЩСВ), образующиеся в результате щелочной промывки пирогаза от кислых

компонентов на предприятиях химического и нефтехимического производства, ввиду содержания в них токсичных органических соединений, сульфидов, обуславливающих высокие значения ХПК и щелочности [1–4]. В качестве эффективного метода очистки СЩСВ от углеводородов, сульфидов наиболее перспективно применение жидкофазного каталитического окисления, приводящего к достижению высокой степени очистки и являющегося экологически безопасным [5–7]. Применение катализаторов приводит к значительной интенсификации процесса, а также позволяет избежать недостатков традиционных технологий и обеспечить существенные преимущества при незначительной реконструкции существующих очистных сооружений [8].

Особую актуальность приобретают исследования в области применения в качестве катализаторов ионов металлов переменной валентности, являющихся отходами гальванического производства, что не только имеет большое экономическое значение, но и приводит к решению проблемы минимизации образования сточных вод (СВ), содержащих токсичные соединения [9–13].

В продолжение работы [14], где в качестве катализатора окислительных процессов использовалась Cu^{2+} -содержащая гальваническая сточная вода, в настоящей работе изучалось влияние Ni^{2+} , содержащихся в сточной воде гальванического производства (ГСВ), на интенсивность протекания процессов окисления поллютантов СЩСВ.

Материалы и методы

Объектами исследования данной работы являлись СЩСВ, образующиеся в результате щелочной промывки пирогаза от кислых компонентов, прошедшие стадии предварительной очистки – нейтрализацию и простую перегонку [14], – и Ni^{2+} -содержащая ГСВ.

Исходя из результатов, полученных в работе [14], перед проведением процесса каталитического окисления поллютантов, содержащихся в исследуемых сточных водах, проводилось высаживание сульфидов ионами тяжелых металлов (ИТМ), содержащихся в ГСВ. Этап высаживания



сульфидов заключался в дозировании Ni^{2+} -содержащей ГСВ в СЩСВ до момента прекращения образования осадка [15].

Процессы окисления поллютантов исследуемой сточной воды проводили при температуре 20 ± 1 °С на лабораторной установке, состоящей из компрессора, блока очистки воздуха, генератора озона, реактора окисления. Барботирование кислородом воздуха осуществляли на той же установке, но напряжение на генератор озона при этом не подавалось.

При проведении контрольного эксперимента в реактор окисления заливали 100 мл предварительно подготовленной СВ, барботировали кислород воздуха с расходом 80 л/ч или озон-воздушную смесь (ОВС) с тем же расходом и концентрацией озона 3 мг/л в течение 30 минут.

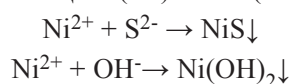
В отобранных пробах после 5, 10, 20, 30 минут обработки окислителем определяли значения ХПК и щелочность.

Эксперименты по каталитическому окислению компонентов СЩСВ отличались от контрольного только добавленным количеством Ni^{2+} , содержащихся в ГСВ.

Принимая во внимание неорганический состав СЩСВ, проведены исследования высаждения сульфидов Ni^{2+} , содержащихся в ГСВ, показавшие возможность снижения значения ХПК смешанной воды до 3290 мг O_2 /л, что соответствует 83,7 % степени очистки сточной воды по данному показателю.

Достигнутый эффект снижения значений ХПК более чем в 3,6 раза объясняется тем, что при смешении указанных сточных вод, вероятно, протекают реакции соединения, обмена, комплексообразования, приводящие к их очистке.

Так, эффективное удаление сульфид-ионов объясняется их связыванием с ионами Ni^{2+} с образованием сульфидов и гидроксидов соответствующего металла в виде черного осадка, включающего примеси зеленого цвета при достигнутом соотношении СЩСВ (S^{2-}) : ГСВ (Ni^{2+}) = 5 : 1:



Выделение из сточной воды образующегося осадка привело также к снижению щелочности с 530 до 235 мг-экв/л, что соответствует 89,3% степени очистки СВ по указанному показателю.

Результаты и их обсуждение

Результаты окисления поллютантов смешанной сточной воды кислородом воздуха с добавлением разных концентраций Ni^{2+} , содержащихся в ГСВ, представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что процесс окисления поллютантов смешанной сточной воды кислородом воздуха протекает эффективнее с повышением концентрации Ni^{2+} до 300 мг/л.

Так, при концентрации Ni^{2+} , равной 300 мг/л, окисление углеводов протекает наиболее интенсивно на протяжении всего времени бар-

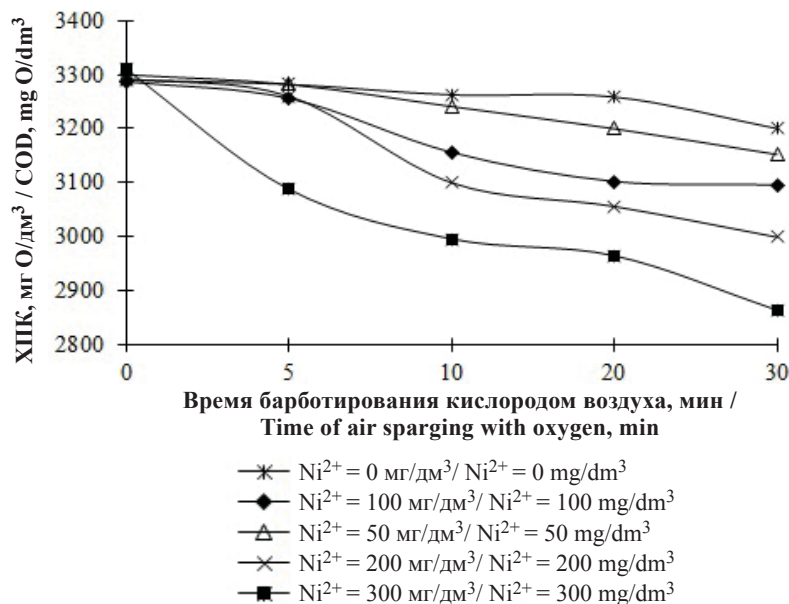


Рис. 1. Зависимость изменения значений ХПК смешанной сточной воды от времени барботирования кислородом воздуха с добавлением разных концентраций Ni^{2+}

Fig. 1. The dependence of the change in the COD values of mixed wastewater on the time of air sparging with oxygen with the addition of Ni^{2+} various concentrations



ботирования, что приводит к достижению наилучшего значения ХПК, равного 2926,6 мгО₂/л.

Степень очистки смешевой сточной воды в результате проведения окислительного процесса при этом составила 12,9%, что на 10,2% эффективнее по сравнению с некаталитическим окислением.

Результаты экспериментов в виде кинетических кривых, представленных на рис. 2, показывают, что процесс окисления поллютантов смешевой сточной воды ОВС наиболее эффективно проходит в течение 30 минут при добавлении 300 мг/л Ni²⁺, приводя к снижению значения

ХПК до 1962 мгО₂/л. При этом степень очистки сточной воды в результате проведения окислительных процессов достигнута равной 40,4%, что на 16,1% больше по сравнению с контрольным экспериментом. Из рис. 2 также видно, что на протяжении всего времени барботирования смешевой СВ в присутствии Ni²⁺ в концентрации 50, 100, 200 и 400 мг/л кинетические кривые, характеризующие эффективность окисления поллютантов, практически совпадают. При этом степень очистки сточной воды по значению ХПК в результате 30-минутного окисления компонентов ОВС составила 32,7%.

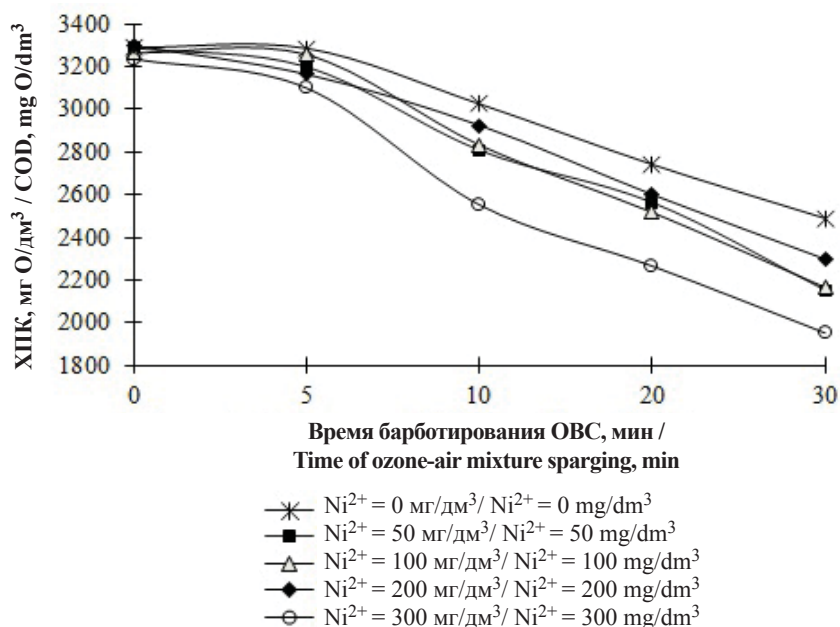


Рис. 2. Зависимость изменения значений ХПК смешевой сточной воды от времени барботирования ОВС с добавлением разных концентраций Ni²⁺

Fig. 2. The dependence of the change in the COD values of mixed wastewater on the time of ozone-air mixture sparging with the addition of Ni²⁺ various concentrations

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что максимальная степень очистки СЩСВ на стадии окисления по значению ХПК, равная 40,4%, достигнута при обработке СЩСВ ОВС в течение 30 минут в присутствии Ni²⁺ в концентрации 300 мг/л, что на 27,5% больше по сравнению с вышепредставленным каталитическим окислением поллютантов с участием кислорода воздуха. При этом значение щелочности снизилось до 126,6 мг-экв/л, что соответствует 94,2% суммарной степени очистки исследуемой сточной воды по значению щелочности.

Следует отметить, что остаточного содержания щелочности достаточно для последующего практически полного высаждения ИТМ после стадии озонирования.

В результате проведенного исследования выявлено, что по сравнению с результатами работы [14], где в качестве катализатора окислительных процессов использовалась Cu²⁺-содержащая ГСВ, наилучший каталитический эффект в процессе окисления поллютантов ОВС выявлен при добавлении Ni²⁺. При этом разница степени очистки смешевой сточной воды по значению ХПК в результате проведения каталитического окисления компонентов составила 10,1%. Наилучшая активность катализатора в виде Ni²⁺-содержащей сточной воды гальванопроизводства объясняется тем, что в ряду каталитической активности металлов, участвующих в окислительных процессах очистки сточных вод от органических соединений, наиболее эффективным является никель:



Co >> Mn > Ni > Pb, Cr, Ag, Mg, Cd, Fe, Sr, Cu, Zn, Sn [16, 17].

Кроме того, исследования авторов [18–20] показали большую эффективность применения в окислительных процессах соединений никеля в качестве гетерогенных катализаторов по сравнению с другими металлами переменной валентности. Результаты проведенных исследований настоящей работы подтвердили также наилучшие каталитические свойства Ni^{2+} в сравнении с Cu^{2+} при осуществлении жидкофазного окисления поллютантов в гомогенно-каталитической системе.

Таким образом, в настоящей работе показана перспективность применения комплексной очистки СЦСВ от загрязняющих веществ с использованием в качестве реагента и катализатора ГСВ. При этом больший эффект очистки выявлен при использовании в качестве катализатора Ni^{2+} -содержащей ГСВ по сравнению с применением Cu^{2+} -содержащего гальванического стока.

Список литературы

1. Мураков А. П., Гребенчиков Е. Н. Очистка сильнозагрязненных сточных вод химических производств // Экология и промышленность России. 2000. № 10. С. 9–12.
2. Савельев С. Н., Савельева А. В., Фридланд С. В. Исследование коагуляционно-флокуляционной очистки сточной воды производства органического синтеза // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2018. № 1. С. 173–176.
3. Савельев С. Н., Савельева А. В., Загитова А. Ф., Фридланд С. В., Дмитриева Е. А. Исследование влияния сверхнизких концентраций N,N'-дифенилгуанидиновой соли бис(гидроксил)метиловой кислоты на интенсивность окисления углеводородов, содержащихся в сернисто-щелочной сточной воде // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2017. № 13. С. 137–139.
4. Бадикова А. Д., Мурзакова А. Р., Кудашева Ф. Х., Цадкин М. А., Гимаев Р. Н. Поиск путей очистки сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий // Электронный научный журнал. 2005. № 2. С. 24–29.
5. Фаттахова А. М., Кирсанова А. Г., Хангильдин Р. И., Мартяшева В. А. Применение катализаторов в окислительных процессах очистки природных и сточных вод // Вестн. СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2011. № 2. С. 83–87.
6. Коноров О. А., Занавескин Л. Н., Сурис А. Л., Ускач Я. Л. Переработка отходов хлорорганических производств методом каталитического окисления // Экология и промышленность России. 2003. № 1. С. 8–11.
7. Галстян С. Г., Тюпало Н. Ф., Галстян А. Г. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуолом в среде уксусного ангидрида // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2011. № 1/9. С. 27–29.
8. Фаттахова А. М., Абдрахманова Ю. Ф., Кирсанова А. Г., Хангильдин Р. И., Мартяшева В. А., Шарфутдинова Г. М. Катализаторы для процесса окисления в водной среде // Башкирский химический журнал. 2010. № 5. С. 16–20.
9. Савиных Д. С., Конькова Т. В., Либерман Е. Ю., Почиталкина И. А., Перешишко О. П. Синтез и исследование катализаторов для жидкофазного окисления органических веществ // Успехи в химии и химической технологии. 2008. № 9. С. 87–91.
10. Данов С. М., Сулимов А. З., Федосов А. Е. Катализаторы на основе силиката титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 13–18.
11. Лунин А. В., Данов С. М. Кинетика жидкофазного окисления n-алканов пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе ДП-1 // Вестн. МИТХТ. 2014. № 1. С. 59–63.
12. Кочетков А. Ю., Панфилова И. В., Коваленко Н. А., Кочеткова Р. П. Новые гетерогенные катализаторы на полимерных носителях НПО «Катализ» // Экология и промышленность России. 2002. № 5. С. 34–36.
13. Леонтьева А. И., Деревякина С. В. Наноструктурированные катализаторы деструкции органических соединений в технологии очистки сточных вод // Науч.-техн. вестн. Поволжья. 2010. № 1. С. 116–119.
14. Савельев С. Н., Савельева А. В., Биктагиров А. Э., Фридланд С. В. Исследование очистки сернисто-щелочных сточных вод и медьсодержащих отработанных гальванических растворов химическими методами // Вода : химия, экология. 2018. № 1–3. С. 55–61.
15. Савельев С. Н., Савельева А. В., Тазова О. О., Фридланд С. В. Оценка возможности совместной очистки сернисто-щелочных сточных вод и отработанных гальванических растворов // Безопасность жизнедеятельности. 2018. № 6. С. 48–50.
16. Овчинников В. И., Назимок В. Ф., Симонова Т. А. Производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира. М. : Химия, 1982. 232 с.
17. Виноградова Е. Н. Исследование катализаторов на основе оксидов никеля, меди и кобальта в процессе окисления // Успехи в химии и химической технологии. 2009. № 2. С. 43–47.
18. Матиенко Л. И., Мосолова Л. А., Бинюков В. И., Заиков Г. Е. Металлокомплексный катализ в селективном окислении алкиларенов молекулярным кислородом. Роль супрамолекулярных наноструктур в механизме катализа комплексами никеля $Ni(II)(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$ ($MSt = Na, Li$) // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. 2013. № 2. С. 111–123.
19. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М. : Мир, 1969. 592 с.
20. Заманов В. В., Кричко А. А., Озеренко А. А., Фросин С. Б. Переработка смесей сырого коксохимического бензола и дистиллятов смолы // Химия твердого топлива. 2005. № 3. С. 67.



Образец для цитирования:

Савельева А. В., Савельев С. Н., Левин А. С., Фридланд С. В. Исследование процесса окисления компонентов сернисто-щелочной сточной воды с использованием в качестве катализатора Ni^{2+} -содержащего гальваностока // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 415–420. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-415-420>

Researching the Oxidation Process of Sulfur-Alkaline Sewage Components Using Ni^{2+} Catalyst – Containing Galvanic Wastewater

A. V. Savelyeva, S. N. Savelyev, A. S. Levin, S. V. Fridland

Anna V. Savelyeva, <https://orcid.org/0000-0002-7792-2586>, Kazan National Research Technological University, 61 Karl Marks St., Kazan 420015, Russia, savelyeva_anna@rambler.ru

Sergei N. Savelyev, <https://orcid.org/0000-0003-4617-4068>, Kazan National Research Technological University, 61 Karl Marks St., Kazan 420015, Russia, savelyevsn@rambler.ru;

Aleksandr S. Levin, <https://orcid.org/0000-0001-7204-5978>, Kazan National Research Technological University, 61 Karl Marks St., Kazan 420015, Russia, lev-joker@mail.ru

Sergei V. Fridland, <https://orcid.org/0000-0002-5369-7417>, Kazan National Research Technological University, 61 Karl Marks St., Kazan 420015, Russia, fridland@kstu.ru.

The effect of different concentrations of nickel (II) ions on the oxidation rate of mixed wastewater pollutants with ozone-air mixture for 30 minutes with an ozone concentration of 3 mg/l was studied. It was shown that adding nickel (II) ions at a concentration of 300 mg/l reaches the maximum degree purification of wastewater as a result of oxidative processes on the COD value, equal to 40.4%, which is 10.1% more compared to the catalytic oxidation of the investigated wastewater pollutants with the air oxygen participation. As a result of the conducted research, optimal conditions for the implementation of effective wastewater treatment of chemical production using Ni^{2+} catalyst-containing electroplating wastewater that is oxidation of pollutants with ozone-air mixture containing 300 mg/l of nickel (II) ions for thirty-minute sparging. At the same time, total degrees of wastewater treatment in terms of COD and alkalinity, equal to 90,0% and 94,2%, respectively, were achieved. The greatest purification effect was revealed when using Ni^{2+} -containing galvanic wastewater as a catalyst as compared to using Cu^{2+} -containing galvanic effluent, while the difference in the degree of purification of wastewater at the stage of oxidation of pollutants by COD value was 10.1%.

Keywords: hydrocarbons, nickel ions (II), air oxygen, ozone-air mixture.

References

- Murakov A. P., Grebenchikov E. N. Treatment of highly polluted wastewater of chemical industries. *Ecology and Industry of Russia*, 2000, no. 10, pp. 9–12 (in Russian).
- Savel'ev S. N., Savel'eva A. V., Fridland S. V. Investigation of coagulation-flocculation treatment of wastewater of organic synthesis production. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2018, no. 1, pp. 173–176 (in Russian).
- Savel'ev S. N., Savel'eva A. V., Zagitova A. F., Fridland S. V., Dmitrieva E. A. Investigation of the effect of ultra-low concentrations of N,N'-diphenylguanidien salt bis (hydroxyl)methyl acid on the oxidation intensity of hydrocarbons contained in sulfur-alkaline wastewater. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2017, no. 13, pp. 137–139 (in Russian).
- Badikova A. D., Murzakova A. R., Kudasheva F. H., Cadkin M. A., Gimaev R. N. Search for ways of purification of sulfur-alkaline effluents of oil refineries. *Electronic Scientific Journal*, 2005, 2, pp. 24–29 (in Russian).
- Fattahova A. M., Kirsanova A. G., Hangil'din R. I., Martyasheva V. A. The use of catalysts in the oxidation processes of purification of natural and wastewaters. *Messenger of SGASU. Urban Planning and Architecture*, 2011, no. 2, pp. 83–87 (in Russian).
- Konorev O. A., Zanaevskina L. N., Suris A. L., Uskach Ya. L. The waste of chlororganic production spheres by means of catalytic oxidation. *Ecology and Industry of Russia*, 2003, no. 1, pp. 8–11 (in Russian).
- Galstyan S. G., Tyupalo N. F., Galstyan A. G. Kinetics and mechanism of catalytic reaction of ozone with toluene in acetic anhydride. *Eastern European Journal of Advanced Technology*, 2011, no. 1/9, pp. 27–29 (in Russian).
- Fattakhova A. M., Abdrahmanova Yu. F., Kirsanova A. G., Hangil'din R. I., Martyasheva V. A., Sharafutdinova G. M. Catalysts for the oxidation process in an aqueous medium. *Bashkir Chemical Journal*, 2010, 5, pp. 16–20 (in Russian).
- Savinykh D. S., Kon'kova T. V., Liberman E. Yu., Pochitalkina I. A., Pereshivko O. P. Synthesis and research of catalysts for liquid-phase oxidation of organic substances. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2008, no. 9, pp. 87–91 (in Russian).
- Danov S. M., Sulimov A. Z., Fedosov A. E. Catalysts based on titanium silicate for selective liquid-phase oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide. *Catalysis in Industry*, 2007, no. 6, pp. 13–18 (in Russian).
- Lunin A. V., Danov S. M. Kinetics of liquid-phase oxidation of n-alkanes by hydrogen peroxide on heterogeneous catalyst DP-1. *Bulletin of MITHT*, 2014, no. 1, pp. 59–63 (in Russian).
- Kochetkov A. Yu., Panfilova I. V., Kovalenko N. A., Kochetkova R. P. New heterogeneous catalysts on polymer carriers NPO «Catalysis». *Ecology and Industry of Russia*, 2002, no. 5, pp. 34–36 (in Russian).
- Leont'ev A. I., Derevyakina S. V. Nanostructured catalysts for destruction of organic compounds in wastewater treat-



- ment technology. *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*, 2010, no. 1, pp. 116–119 (in Russian).
14. Savel'ev S. N., Savel'eva A. V., Biktagirov A. E., Fridland S. V. Investigation of treatment of sulfur-alkaline wastewater and copper-containing waste galvanic solutions by chemical methods. *Water: Chemistry, Ecology*, 2018, no. 1–3, pp. 55–61 (in Russian).
 15. Savel'ev S. N., Savel'eva A. V., Tazova O. O., Fridland S. V. Assessment of the possibility of joint treatment of sulfur-alkaline wastewater and waste galvanic solutions. *Safety of Life*, 2018, no. 6, pp. 48–50 (in Russian).
 16. Ovchinnikov V. I., Nazimok V. F., Simonova T. A. *Proizvodstvo tereftalevoy kisloty i ee dimetilovogo efira* [Production of Terephthalic Acid and Its Dimethyl Ether]. Moscow, Himiya Publ., 1982. 232 p. (in Russian).
 17. Vinogradova E. N. Study of catalysts based on nickel, copper and cobalt oxides in the oxidation process. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2009, no. 2, pp. 43–47 (in Russian).
 18. Matienko L. I., Mosolova L. A., Binyukov V. I., Zaiikov G. E. Metal complex catalysis in selective oxidation of alkylarenes by molecular oxygen. The role of supramolecular nanostructures in the mechanism of catalysis by Nickel complexes Ni II (acac) 2 • MSt • PhOH (MSt = Na, Li). *Bulletin of Volgograd State University*, 2013, no. 2, pp. 111–123 (in Russian).
 19. Kotton F., Uilkinson Dzh. *Sovremennaya neorganicheskaya himiya* [Modern Inorganic Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1969. 592 p. (in Russian).
 20. Zamanov V. V., Krichko A. A., Ozerenko A. A., Frosin S. B. Processing of mixtures of crude coke benzene and distillates. *Chemistry of Solid Fuel*, 2005, no. 3, pp. 67 (in Russian).

Cite this article as:

Savelyeva A. V., Savelyev S. N., Levin A. S., Fridland S. V. Researching the Oxidation Process of Sulfur-Alkaline Sewage Components Using Ni²⁺ Catalyst – Containing Galvanic Wastewater. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 415–420 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-415-420>
