



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ «КИСЛЫХ» ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

О. П. Филиппова, Е. С. Сергеев

Филиппова О.П., д-р техн. наук, профессор; Сергеев Е.С., магистр
Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет,
Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023
E-mail: filippovaop@ystu.ru

Ключевые слова:

электрохимическая нейтрализация,
«кислые» стоки, электропровод-
ность, электроды, график зависимо-
сти

Рассматривается электрохимический метод нейтрализации
«кислых» промышленных стоков. Сравниваются зависимости
электропроводности промышленной воды от времени
нейтрализации на платиновых и стальных электродах.

Введение

Современные технологические процессы нефтепереработки часто сопровождаются образованием токсичных отходов, складирование и/или захоронение которых может наносить существенный вред окружающей среде. В Ярославской области к числу таковых относятся кислородные пруды нефтеперерабатывающего завода ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева» [1]. Это предприятие специализируется на производстве так называемых белых нефтяных масел – трансформаторных, медицинских, вазелиновых, изоляционных, парфюмерных, а также ряда других нефтепродуктов. Для их очистки применялся сернокислый метод с использованием серной кислоты и олеума [2]. Недостатком данного метода является образование крупнотоннажного отхода – кислого гудрона, который складывается в прудах-накопителях, принадлежащих заводу (рис. 1, 2). С течением времени содержимое прудов расслаивалось; при этом в среднем слое образовывалась так называемая «кислая» вода, содержащая значительное количество нефтепродуктов и серную кислоту.

Пруды находятся в непосредственной близости от реки Печегда, впадающей в Волгу [3]. При таянии снега и/или при наличии атмосферных осадков уровень «кислой» воды в прудах поднимается, вследствие чего создается опасность ее перелива в Печегду, что приводит далее к загрязнению Волги [1, 2].



Рис. 1. Пруд-накопитель «кислого» гудрона и «кислой» воды



Рис. 2. «Кислая» вода, которая стекает в р. Печегду, а далее в р. Волгу

Экспериментальная часть

Для устранения указанной проблемы впервые разработан метод нейтрализации «кислой» воды электрохимическим способом [4]. Последний учитывает кислотное число и электропроводность сырья и обеспечивает необходимую очистку воды, пригодной для дальнейшего использования.

Предварительно адсорбционным методом проводилась очистка воды от излишков нефтепродуктов с использованием различных адсорбентов. Состав и свойства «кислой» воды определялись по стандартным методикам (табл. 1).

Таблица 1. Содержание загрязняющих веществ в «кислой» воде

№ пробы	pH	Нефтепродукты, мг/дм ³	ПАВ, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³
1	2,9	14,4	60,3	944,8
2	2,7	14,1	57,7	980,1
3	3,0	11,3	59,7	937,6

«Кислая» вода из прудов-накопителей ОАО «ЯНПЗ им. Д. И. Менделеева» является электропроводной средой, т.к. имеет кислотное число около 60 мг КОН/г. В связи с этим была предпринята попытка электрохимической нейтрализации воды без использования нейтрализующего реагента [5]. Эксперимент проводился при использовании переменного тока с напряжением 60 В и частотой 50 Гц на платиновых или стальных электродах площадью 0,165 м², находящихся на расстоянии 5 см друг от друга. При этом сила тока достигала 40 А. Время нейтрализации на платиновых электродах составляло 45 мин, на стальных электродах – 40 мин [6].

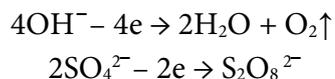
Процесс сопровождался интенсивным выделением водорода, который в этом случае играет роль флотирующего газа.

Выделение водорода – многостадийный процесс, состоящий из транспортирования молекул воды или ионов гидроксония к поверхности катода; превращения иона гидроксония в адсорбированный на поверхности металла атом водорода.

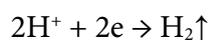
Диффузия водорода обуславливает перемешивание «кислой» воды. Нейтрализация кислых компонентов происходит за счёт образования ОН⁻-групп [7].



При электролизе «кислых» стоков на аноде идут реакции:



Вероятность разряда на аноде сульфатных групп мала, поэтому в первую очередь, согласно потенциалу выделения, разряжаются гидроксильные группы, а анодный поток подкисляется. На катоде электроны присоединяются к положительно заряженным ионам из раствора:



Об окончании процесса нейтрализации свидетельствует уменьшение силы тока на электродах до нуля (на стальных электродах это происходит через 40 мин, на платиновых – через 45 мин); одновременно при этом до нуля уменьшалась электропроводность (рис. 3–5).

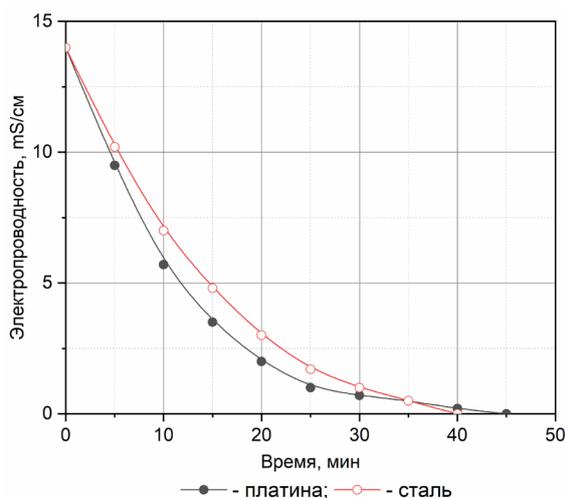


Рис. 4. Изменение электропроводности «кислой» воды с течением времени

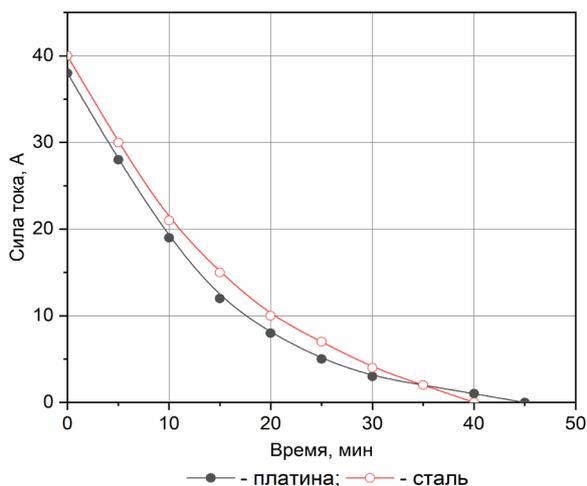


Рис. 3. Изменение силы тока от времени нейтрализации

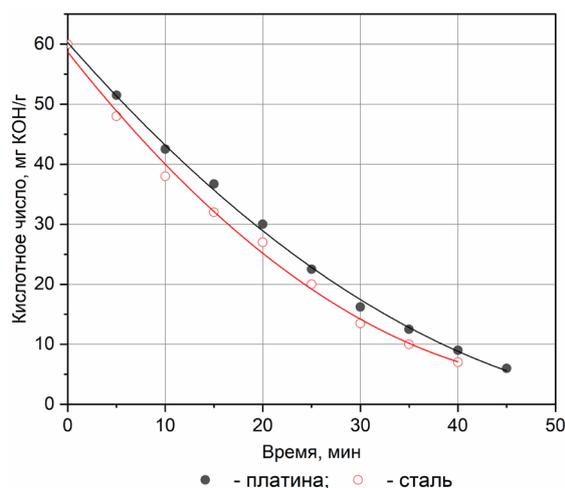


Рис. 5. Изменение кислотного числа от времени нейтрализации

В табл. 2, 3 приведены результаты электрохимической нейтрализации и показатели ее эффективности.

Таблица 2. Эффективность электрохимической нейтрализации

Загрязняющее вещество	Содержание, мг/дм ³			Эффективность нейтрализации, %	
	до нейтрализации	через 45 мин (платиновые электроды)	через 40 мин (стальные электроды)	платиновые электроды	стальные электроды
Нефтепродукты	5	1,2	1,6	76	68
Сульфат-ионы	330	0	30	100	90,9
ПАВ	26	15,5	17	40,4	34,6
Серная кислота	38	3	4	99,2	98,9



Таблица 3. Показатели «кислой» воды после электрохимической нейтрализации

Показатели	Значения показателей		
	до нейтрализации*	через 45 мин (платиновые электроды)	через 40 мин (стальные электроды)
Сила тока, А	38/40	0	0
Электрическая плотность, А/м ²	230/242	0	0
Электропроводность, мС/см	14	0	0
Кислотное число, мг КОН/г	60	6	6
Сопротивление электродов, Ом	0,79/1,5	200	200
Температура, °С	+18	+98	+95
рН	2	7	7

* В числителе – для платиновых, в знаменателе – для стальных электродов.

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что электрохимическая нейтрализация «кислой воды» более эффективна (в особенности, на платиновых электродах: разница по сравнению с процессом на стальных электродах достигает 8%) по сравнению с методами, основанными на применении нейтрализующих агентов [8]. Применение платиновых электродов в промышленных масштабах практически исключено; при этом следует заметить, что нейтрализация на стальных электродах протекает быстрее.

Разработанная технология нейтрализации «кислой» воды – крупнотоннажного отхода нефтеперерабатывающей промышленности – обеспечивает охрану окружающей среды, ресурсосбережение и сохранение здоровья населения.

Литература

1. О Ярославском нефтеперерабатывающем заводе им. Д.И. Менделеева. URL: <http://npz-mendeleev.ru/?a=about>
2. Филиппова О.П. Комплексная утилизация кислых гудронов – крупнотоннажного отхода процесса получения нефтяных масел: автореф. дис. д-ра техн. наук: 03.00.16. Иваново, 2008. 32 с.
3. Сингх С., Шарма Л.К., Сарасват А., Сиддики И.К., Сингх Р.К.П. Электрохимическое окисление альдегид-п-арилгидразонов на платиновом электроде и характеристики полученных продуктов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 9. С. 924-931. DOI: 10.7868/S0424857014090096.
4. Галикова Э.В., Филиппова О.П. Образование кислых стоков в кислородных прудах, нейтрализация кислых стоков электрохимическим способом. *Пятая Всероссийская студенческая научно-техническая конференция «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология», г. Казань, 23-25 мая 2018 г.: сб. материалов конф., секция 4*. Казань: Изд-во КНИТУ, 2018. С. 364-366.
5. Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Чудова Н.В., Иванов А.Л., Колосницын В.С. Нефтяной кокс как активный материал отрицательного электрода литий-серных аккумуляторов. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. № 3. С. 131-141. DOI: 10.31857/S0424857021030063.
6. Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д. Электропроводность и потенциалы разложения растворов LiASF₆ в смешанном растворителе пропиленкарбонат-N,N-диметилформамид. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. № 3. С. 152-161. DOI: 10.31857/S0424857021030129.
7. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Осипенко Е.В. Некоторые закономерности деструктивно-каталитической переработки нефтяного сырья на модифицированных катализаторах на основе хлоридов щелочноземельных металлов. *Баширский хим. журн.* 2020. Т. 27. № 3. С. 47-51. DOI: 10.17122/bcj-2020-3-47-51.
8. Почиталкина И.А., Артамонов А.В., Бессолова Ю.А., Торочков Е.Л. Технология нейтрализации сточных вод с рециркуляцией шлама. *Труды Кольского научного центра РАН*. 2020. Т. 11. № 3-4. С. 18-23. DOI 10/37614/2307-5252/2020/4/4/003.

Поступила в редакцию 16.04.2021

Принята к опубликованию 20.09.2021