

С. Н. Савельев, А. В. Савельева, Л. А. Скарлыгина

ИССЛЕДОВАНИЕ УТИЛИЗАЦИИ Ni^{2+} -СОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ключевые слова: сернисто-щелочная сточная вода, отработанный гальванический раствор, очистка, озонирование, катализатор, углеводороды, оксид никеля (II).

Показана целесообразность утилизации в качестве катализатора процесса окисления углеводородов отработанных гальванических растворов, содержащих высокие концентрации ионов тяжелых металлов. Представлена характеристика исследуемых сернисто-щелочной сточной воды (СЩСВ) и отработанного Ni^{2+} -содержащего гальванического раствора. Установлено, что выделенный в результате совместной очистки СЩСВ от сульфид-ионов и отработанного Ni^{2+} -содержащего гальванического раствора от ионов никеля (II), осадок содержит значительное количество примесей органических веществ. Предложен способ получения Ni^{2+} -содержащего катализатора из осадка, полученного в результате совместной очистки сточных вод химического и гальванического производства – высокотемпературная термообработка при 900 °С. Показано, что 15 минутная термообработка осадка в воздушной среде при 900 °С приводит к практически полному удалению из него органических примесей. Дифрактометрическим методом установлено, что основным компонентом термообработанного осадка является оксид никеля (II). Экспериментально показано, что обработка СЩСВ озono-воздушной смесью в течении 60 минут приводит к снижению значения ХПК только на 1604 мг-О/дм³, что соответствует степени очистки по значению ХПК равной 11,9 %. Добавление NiO -содержащего осадка, полученного при совместной очистке СЩСВ и отработанного Ni^{2+} -содержащего гальванического раствора, в концентрации 200 мг/дм³ позволяет значительно интенсифицировать процесс окисления органических поллютантов СЩСВ. Установлено, что использование в качестве катализатора термообработанного NiO -содержащего осадка приводит к снижению значения ХПК на 3438 мг-О/дм³. При этом степень очистки по значению ХПК достигает 28,1 %. Выявлено, что эффективность очистки СЩСВ по значению ХПК в результате проведения процесса озонирования с использованием полученного термообработанного осадка на 16,2 % выше по сравнению с некаталитическим окислением.

S. N. Savelyev, A. V. Savelyeva, L. A. Skarlygina

STUDY OF UTILIZATION OF Ni^{2+} -CONTAINING WASTE AS A CATALYST FOR THE OXIDATION PROCESS OF HYDROCARBONS

Key words: sulfur-alkaline wastewater, spent galvanic solution, purification, ozonation, catalyst, hydrocarbons, nickel (II) oxide.

The feasibility of utilization of spent galvanic solutions containing high concentrations of heavy metal ions as a catalyst for hydrocarbon oxidation process is shown. Characterization of the studied sulfur-alkaline wastewater (SAWW) and spent Ni^{2+} -containing electroplating solution is presented. It is established that the sludge isolated as a result of joint treatment of SAWW from sulfide ions and spent Ni^{2+} -containing electroplating solution from nickel (II) ions contains a significant amount of impurities of organic substances. The method of obtaining Ni^{2+} -containing catalyst from the sludge obtained as a result of joint treatment of wastewater from chemical and galvanic production - high-temperature heat treatment at 900 °C is proposed. It is shown that 15 minutes heat treatment of sludge in air medium at 900 °C leads to almost complete removal of organic impurities from it. Diffractometric method established that the main component of heat-treated sludge is nickel (II) oxide. It has been experimentally shown that treatment of SAWW with an ozone-air mixture for 60 minutes leads to a decrease in the Chemical Oxygen Demand (COD) value by only 1604 mg O/dm³, which corresponds to a purification degree in terms of COD value equal to 11.9 %. Addition of NiO -containing sludge obtained from the joint purification of SAWW and spent Ni^{2+} -containing galvanic solution in the concentration of 200 mg/dm³ allows to significantly intensify the process of oxidation of organic pollutants of SAWW. It has been established that the use of heat-treated NiO -containing sediment as a catalyst leads to a decrease in the COD value by 3438 mg O/dm³. At the same time the degree of purification by COD value reaches 28.1 %. It is revealed that the efficiency of treatment of SAWW by COD value as a result of ozonation process using the obtained heat-treated sludge is 16.2 % higher in comparison with non-catalytic oxidation.

Введение

Нанесение гальванических покрытий является распространенной технологической операцией обработки различных материалов с целью из защиты от коррозии. Электрохимическое нанесение металлов приводит к значительному загрязнению объектов окружающей среды. Основным источником токсичных веществ в гальваническом производстве являются отработанные гальванические растворы и промывные сточные воды, содержащие в своем составе ионы тяжелых металлов (ИТМ). Наибольшее негативное воздействие на окружающую среду

оказывают отработанные гальванические растворы, ввиду того, что концентрации ИТМ в них могут достигать нескольких десятков грамм на литр [1–3]. Широко применяемый в промышленности для извлечения ИТМ метод известкования не позволяет достичь норм сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения и приводит к образованию шламов 2, 3 класса опасности, в состав которых входят гидроксиды соответствующих металлов, а также карбонат кальция. В настоящее время проблема рекуперации гальванического шлама и увеличения

степени извлечения ИТМ из сточных вод остается актуальной [4, 5].

В тоже время на предприятиях химической промышленности при производстве полимерных материалов образуется большие объемы СЦСВ, содержащих высокие концентрации сульфид-ионов (более 2 г/л), органических поллютантов (значение ХПК более 20000 мг О/дм³), а также имеющих высокое значение рН среды (12 и более) [6–8].

Из литературных источников известно, что большинство ИТМ, входящие в состав отработанных гальванических растворов, эффективно удаляются осаждением после связывания сульфид-ионами, содержащимися в СЦСВ, в виде нерастворимого в воде осадка – сульфида соответствующего металла [9–11].

Помимо этого, также известно, что соединения металлов переменной валентности, входящие в состав отработанных гальванических растворов, проявляют высокую каталитическую активность в процессах окисления органических примесей сточных вод [4, 12–15]. Поэтому, интересным направлением исследований является утилизация ИТМ, входящих в состав отработанных гальванических растворов, в качестве катализаторов процессов окисления токсичных органических компонентов СЦСВ.

В этой связи целью работы являлась утилизация осадка, полученного при совместной очистке СЦСВ тиокольного производства и Ni²⁺-содержащего отработанного гальванического раствора.

Экспериментальная часть

Объектами исследования работы являлись СЦСВ тиокольного производства и осадок, полученный при совместной очистке СЦСВ от сульфид-ионов и Ni²⁺-

содержащего отработанного гальванического раствора (далее – NiS содержащий осадок) от ИТМ.

Основным компонентом состава Ni²⁺-содержащего отработанного гальванического раствора являлся сульфат никеля (II) (более 23 г/л в пересчете на ион металла). Указанный раствор имел значения кислотности и ХПК, равное 885 мг-экв/дм³ и 497 мг О/дм³ соответственно [3].

Термическую обработку исследуемого осадка производили при температуре 900°С в муфельной печи.

Процесс окисления углеводородов исследуемой сточной воды проводили на лабораторной установке окисления, состоящей из узла подготовки воздуха, озонатора марки «Озон-2к», реактора и дегазатора озона [3].

Образцы сточной воды объемом 115 см³ подвергали обработке озono-воздушной смесью (ОВС) в течение 1 часа с расходом 80 дм³/час и концентрацией озона 3 мг/дм³.

Эксперименты по каталитическому озонированию поллютантов СЦСВ отличались от контрольного добавлением в реактор окисления термообработанного осадка в количестве 200 мг/дм³.

В отобранных образцах до начала озонирования и далее каждые 15 минут до достижения 60 минут обработки ОВС определяли значения ХПК.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 1, не позволили установить компонентный состав осадка ввиду большого количества плохо сформированных пиков в широком диапазоне углов рассеяния, что связано с наличием в нем значительного количества органических примесей, которые адсорбировались из СЦСВ на поверхности твердой фазы.

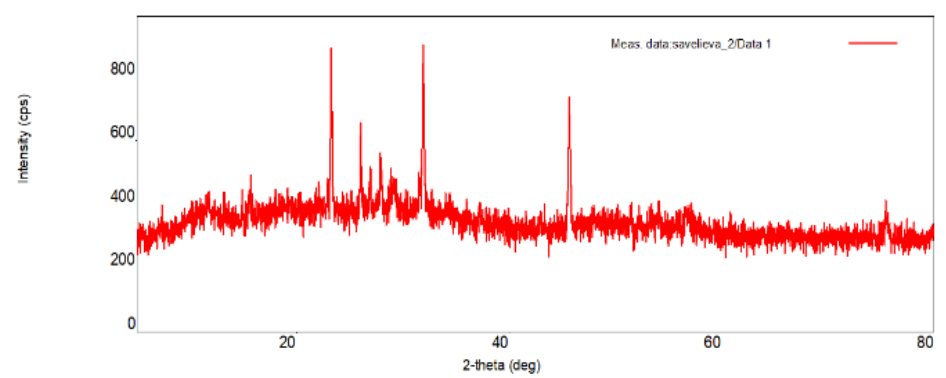


Рис. 1 – Рентгенофазовый анализ NiS-содержащего осадка

Fig. 1 – X-ray phase analysis of NiS-containing sediment

Одним из эффективных способов приводящих к разложению органических соединений и окислению сульфидов металлов в соответствующие оксиды является высокотемпературный обжиг [3, 16, 17] в кислородсодержащей среде. Поэтому в дальнейшем представлял интерес изучения термической обработки исследуемого осадка с целью разложения его органической составляющей и получение продукта, содержащего оксид никеля (II) с последующим исследованием его каталитической

активности в процессе окисления органических веществ, входящих в состав СЦСВ.

С целью выявления минимальной температуры разложения органической составляющей исследуемого NiS-содержащего осадка на следующем этапе работы были получены анализы с применением метода термогравиметрии и дифференциальносканирующей калориметрии (ТГА и ДСК), результаты которых представлены на рисунке 2.

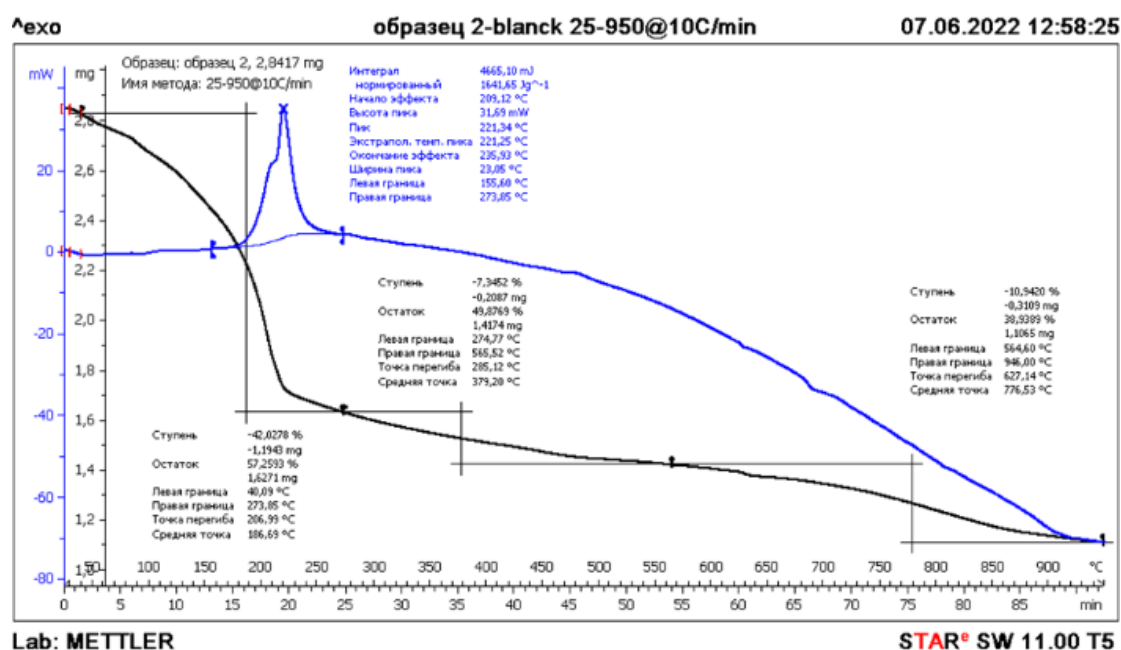


Рис. 2 – TGA и ДСК исследуемого NiS-содержащего осадка

Fig. 2 – TGA and DSC of investigated NiS-containing sludge

TGA NiS-содержащего осадка показал, что максимальная потеря массы, равная 42,0 %, находится в интервале температур от 0 до 380 °C, что связано с испарением воды и десорбцией низкокипящих углеводов.

При дальнейшем увеличении температуры в интервале от 380 до 1100 °C масса осадка уменьшилась на 18,3 % практически линейно, что связано с разложением и десорбцией из пор твердой фазы остаточной органической составляющей осадка.

Данные ДСК исследуемого NiS-содержащего осадка показали наличие теплового эффекта в интервале температур 160 – 270 °C, что свидетельствует о протекании экзотермической реакции, характерной для процессов окисления сульфидов металлов до соответствующих оксидов. В дальнейшем, в интервале 270 – 1100 °C, наблюдалось протекание реакций с поглощением тепловой энергии, сопровождающегося уменьшением массы осадка, что свидетельствует о разложении его адсорбированной органической составляющей.

Далее в работе с целью установления времени, при котором происходит наибольшая убыль массы исследуемого NiS-содержащего осадка, произведен его обжиг в муфельной печи при температуре 900 °C. Результаты, полученные в процессе обжига исследуемого осадка, представлены в таблице 1.

Из результатов, приведенных в таблице 1, видно, что наибольшая убыль NiS-содержащего осадка наблюдалась в течение первых 15 минут прокаливания.

Дальнейшее увеличение времени прокаливания прокаливание при этом нецелесообразно, так как не приводит значимому изменению массы осадка, но сопряжено со значительными энергетическими затратами.

Таблица 1 – Сводная таблица процесса прокаливания осадков при температуре 900 °C

Table 1 – Summary table of sediment calcination process at 900 °C

Масса осадка, г	Масса осадка, после прокаливания, г	Убыль массы осадка, после прокаливания, г
15 минут		
10,0230	4,5072	5,5158
30 минут		
4,5072	4,2023	0,3049
45 минут		
4,2023	4,1322	0,0701
60 минут		
4,1322	4,1107	0,0215
75 минут		
4,1107	4,0965	0,0142

Данные рентгенофазового анализа осадка после высокотемпературного обжига, представленные на рисунке 3, показали наличие узких дифракционных максимумов, характерных для оксида никеля (II).

Далее в работе представляло интерес изучение каталитической активности полученного термообработанного осадка в процессе озонирования углеводов, содержащихся в сточной воде. Объектом исследования данного этапа работы являлась СЦСВ, прошедшая предварительную очистку от сульфид-ионов.

Результаты озонирования углеводов исследуемой сточной воды без добавления, а также с добавлением термообработанного осадка, представлены на рисунке 4.

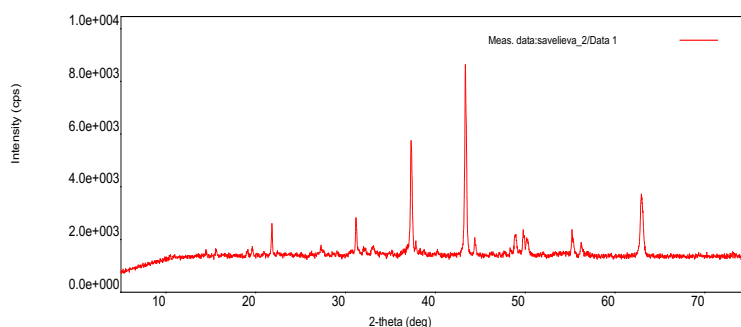


Рис. 3 – Рентгенофазовый анализ термообработанного осадка

Fig. 3 – X-ray phase analysis of heat-treated sediment

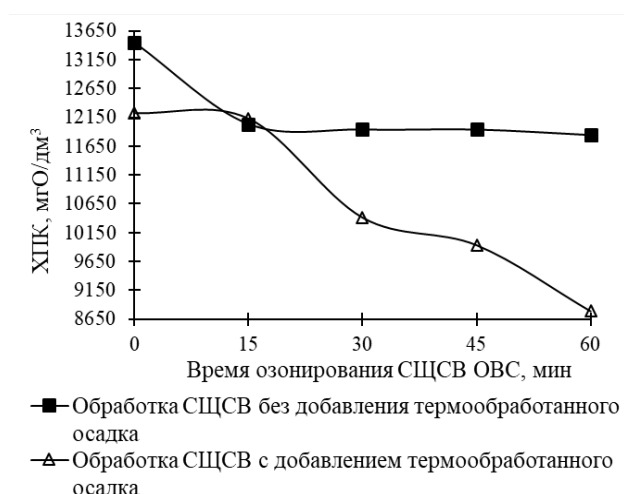


Рис. 4 – Зависимость значений ХПК СЦСВ от времени озонирования без добавления и с добавлением термообработанного осадка

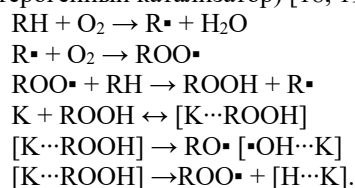
Fig. 4 – Dependence of SAWW COD values on ozonation time without and with addition of heat-treated sludge

Из рисунка 4 видно, что озонирование СЦСВ без использования термообработанного осадка малоэффективно, так как приводило к небольшому изменению значения ХПК. Так 60 минутное озонирование сточной воды без добавления термообработанного осадка приводило к снижению значения ХПК лишь на 1604 мг·О/дм³, что соответствовало 11,9 % степени очистки.

Введение в реакционную массу 200 мг/дм³ термообработанного осадка способствовало более интенсивному окислению органических загрязнителей сточной воды. Так, при озонировании СЦСВ в течение 60 минут с использованием термообработанного осадка значение ХПК снизилось на 3438 мг·О/дм³. Степень очистки при этом составила 28,1 %, что на 16,2 % выше, по сравнению с некаталитическим окислением.

Увеличение эффективности очистки в присутствии полученного термообработанного осадка объясняется тем, что в его составе содержатся оксид никеля (II), на поверхности которого происходит образование промежуточного комплекса, при распаде которого образуются высокореакционноспособные гидроксильные и

гидропероксидные радикалы, ведущие цепной процесс окисления углеводородов СЦСВ (К – гетерогенный катализатор) [18, 19]:



Заключение

В работе показано, что обжиг при 900 °С NiS-содержащего осадка, полученного при высаждении из СЦСВ сульфид-ионов Ni²⁺-содержащим отработанным гальваническим раствором, приводит к образованию продукта, в присутствии которого происходит интенсификация окисления органических компонентов СЦСВ ОВС.

Литература

1. Н.В. Селиванова, Т.А. Трифонова, Л.А. Ширкин, *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, **13**, 1 (8), С. 2085–2088 (2011).
2. С.Н. Савельев, Р.И. Савельева, А.В. Савельева, *Вестник технологического университета*, **25**, 2, С. 30–33 (2022).
3. А.В. Савельева. Дисс. канд. техн. наук, ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, 2020. 144 с.
4. С.Н. Савельев, Д.А. Нефедова, А.В. Савельева, И.Г. Шайхиев, *Международная научная конференция (Алушта, 1-5 июня, 2021)*. Белгород. 2021. С. 155–159.
5. Л.Б. Сватовская, М.Н. Латутова, Е.И. Макарова, М.А. Смирнов, *Экология и промышленность России*, **3**, С. 35–39, (2009).
6. А.Д. Бадикова, А.Р. Мурзакова, Ф.Х. Кудашева, М.А. Цадкин, Р.Н. Гимаев, *Электронный научный журнал*, **2**, С. 24, (2005).
7. А.В. Савельева, С.Н. Савельев *Очистка сернисто-щелочных сточных вод органического синтеза с применением гальваностокков*. Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 2022, 144 с.
8. Р.З. Мусин, Т.П. Барамыкова, И.Г. Шайхиев, *Вестник технологического университета*, **20**, 17, С. 130–133 (2017).
9. Г.А. Минлигулова. Дисс. канд. тех. наук, ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, 2013. 134 с.
10. С.Н. Савельев, Савельева А.В., О.О. Тазова, С.В. Фридланд *Безопасность жизнедеятельности*, **6** (210), С. 48–50 (2018).

11. И.Г. Шайхиев, О.Г. Желновач, Р.М. Зарипов, Н.В. Зубрилова, *Экология и промышленность России*, 6, С. 14–15 (2008).
12. С.Н. Савельев, В.С. Измайлова, А.В. Савельева, *Вестник технологического университета*, 26, 7, С. 37–42 (2023).
13. S.N. Savelyev, A.V. Savelyeva, S.V. Fridland, R.R. Anamova, *Top conference series: earth and environmental science*, 815, P. 012035 (2021).
14. Р.И. Хангильдин, Г.М. Шарафутдинова, *Вода: химия и экология*, 10, С. 20-27 (2011).
15. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 304 с.
16. В.И. Смирнов, А.И. Тихонов *Обжиг медных руд и концентратов (теория и практика)*. Свердловск: Metallurgizdat, 1958. 282 с.
17. Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрандт *Металлургия тяжелых цветных металлов*. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. 388 с.
18. Л.Я. Марголис Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 328 с.
19. Э.Г. Розанцев, В.Д. Шолле *Органическая химия свободных радикалов*. М.: Химия, 1979. 344 с.
- 6.A.D. Badikova, A.R. Murzakova, F.H. Kudasheva, M.A. Tsadkin, R.N. Gimaev, *Electronic Scientific Journal*, 2, P. 24, (2005).
- 7.A.V. Savelyeva, S.N. Savelyev, *Purification of sulfur-alkaline wastewaters of organic synthesis using galvanostocks*. Kazan National Research Technological University, Kazan, 2022, 144 p.
- 8.R.Z. Musin, T.P. Baramykova, I.G. Shaikhiev, *Herald of Technological University*, 20, 17, P. 130-133 (2017).
- 9.G.A. Minligulova. *Diss. candidate of technical sciences*, KNRTU, Kazan, 2013. 134 p.
10. S.N. Savelyev, A.V. Savelyeva, O.O. Tazova, S.V. Fridland, *Life Safety*, 6 (210), P. 48-50 (2018).
11. I.G. Shaikhiev, O.G. Zhelnovach, R.M. Zaripov, N.V. Zubrilova, *Ecology and Industry of Russia*, 6, P. 14-15 (2008).
12. S.N. Savelyev, V.S. Izmailova, A.V. Savelyeva, *Herald of Technological University*, 26, 7, P. 37-42 (2023).
13. S.N. Savelyev, A.V. Savelyeva, S.V. Fridland, R.R. Anamova, *Top conference series: earth and environmental science*, 815, P. 012035 (2021).
14. R.I. Khangildin, G.M. Sharafutdinova, *Water: Chemistry and Ecology*, 10, P. 20-27 (2011).
15. Masters K. *Homogeneous catalysis by transition metals: Translated from English*. M.: Mir, 1983. 304 p.
16. V.I. Smirnov, A.I. Tikhonov, *Roasting of copper ores and concentrates (theory and practice)*. Sverdlovsk: Metallurgizdat, 1958. 282 p.
17. N.V. Marchenko, E.P. Vershinina, E.M. Gildebrandt, *Metallurgy of heavy non-ferrous metals*. Krasnoyarsk: IPK SFU, 2009. 388 p.
18. L.Y. Margolis *Oxidation of hydrocarbons on heterogeneous catalysts*. Moscow: Khimiya, 1977. 328 p.
19. E.G. Rozantsev, V.D. Scholle, *Organic Chemistry of Free Radicals*. Moscow: Khimiya, 1979. 344 p.

References

- 1.N.V. Selivanova, T.A. Trifonova, L.A. Shirkin, *Proceedings of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 13, 1 (8), P. 2085-2088 (2011).
- 2.S.N. Savelyev, R.I. Savelyeva, A.V. Savelyeva, *Herald of Technological University*, 25, 2, P. 30-33 (2022).
- 3.A.V. Savelyeva. *Diss. candidate of technical sciences*, KNRTU, Kazan, 2020. 144 p.
- 4.S.N. Savelyev, D.A. Nefedova, A.V. Savelyeva, I.G. Shaikhiev, *International Scientific Conference* (Alushta, June 1-5, 2021). Belgorod. 2021. P. 155-159.
- 5.L.B. Svatovskaya, M.N. Latutova, E.I. Makarova, M.A. Smirnov, *Ecology and Industry of Russia*, 3, P. 35-39, (2009).

© С. Н. Савельев – доцент кафедры инженерной экологии КНИТУ, e-mail: savelyevsn@rambler.ru; А. В. Савельева – ассистент кафедры инженерной экологии КНИТУ, e-mail: Savelyeva_Anna@rambler.ru; Л. А. Скарлыгина – бакалавр кафедры инженерной экологии КНИТУ, e-mail: scarlygina@mail.ru.

© S. N. Savelyev – Associate Professor, Department of Engineering Ecology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: savelyevsn@rambler.ru; A. V. Savelyeva – Assistant, Department of Environmental Engineering, KNRTU, e-mail: Savelyeva_Anna@rambler.ru; L. A. Skarlygina – Bachelor-student, Department of Environmental Engineering, KNRTU, e-mail: scarlygina@mail.ru.