

Химическая ТЕХНОЛОГИЯ



Производственный, научно-технический, информационно-аналитический и учебно-методический журнал

Орган Научного совета РАН по химической технологии

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук

Журнал переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing, Ltd." в виде приложений к журналу "Theoretical Foundations of Chemical Engineering", распространение которого осуществляет издательство "Springer".

Переводная версия журнала входит в международные реферативные базы данных систем цитирования (индексирования): Academic OneFile, Academic Search, ChemWeb, Chemical Abstracts Service (CAS), Computing and Technology, Current Contents/Engineering, EBSCO, EI-Compendex, GeoRef, Google Scholar, INIS Atomindex, INSPEC, Journal Citation Reports/Science Edition, OCLC, SCImago, SCOPUS, Science Citation Index Expanded.

Русскоязычная версия журнала включена в базу Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science.



Том 25

Издается с января 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ И ПРИРОДНОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Чистякова Е.А., Орлов М.О., Моисеев Д.А., Назаров Н.А., Осипов А.К. Проблемы и перспективы получения «зеленого» водорода (обзор) 42

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Белова В.В., Холькин А.И. Использование смесей экстрагентов для извлечения и разделения редкоземельных элементов 52

Кошечва А.М., Кошечва А.М., Родин А.В., Виданов В.Л., Ананьев А.В. Экстракция цезия и стронция из азотнокислых растворов краун-эфирами в тяжелых разбавителях 60

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Киреев С.Ю., Штепа В.Н., Киреева С.Н., Козырь А.В., Шикунец А.Б., Наумов Л.В. Исследование эффективности применения электрохимического модуля генерации ферратов при очистке сточных вод мясоперерабатывающих предприятий 67

Носов Г.А., Елиневская Л.С., Иванов Р.Н., Семеняченко А.А. Структура потоков бисерных мельниц с центробежной системой отделения бисера от измельчаемой суспензии 74

УДК 628.3

Исследование эффективности применения электрохимического модуля генерации ферратов при очистке сточных вод мясоперерабатывающих предприятий

С.Ю. Киреев^{1*}, д-р техн. наук; В.Н. Штепа², д-р техн. наук; С.Н. Киреева¹, канд. техн. наук; А.В. Козырь²; А.Б. Шикунец²; Л.В. Наумов, канд. техн. наук¹

¹Пензенский государственный университет, г. Пенза, 440026, Россия

²Полесский государственный университет, г. Пинск, Брестская область, 225710, Республика Беларусь

*E-mail: Dean_fptet@pnzgu.ru

DOI: 10.31044/1684-5811-2024-25-2-67-73

Поступила в редакцию 14.06.2023

После доработки 23.07.2023

Принята к публикации 05.08.2023

Приводится описание комплексной электрохимической технологии очистки сточной воды мясокомбината. В процессе водоочистки происходит последовательная обработка в электрохимическом модуле с графитовым анодом, электрохимическом модуле с железным анодом и выдержка в камере дозревания и усреднения. Доказано, что в модуле с железным анодом наблюдается генерация ферратов, которые одновременно выполняют функции мягкого окислителя, коагулянта и ингибитора коррозии стали.

Ключевые слова: электрохимическая обработка, ферраты, сточные воды, коагулянт, ингибитор коррозии.

Введение

В связи с широким внедрением ресурсосберегающих технологий в процессы очистки сточных вод и водоподготовки чрезвычайно важен и необходим поиск новых комплексных технологий и универсальных реагентов, которые сочетали бы в себе функции коагулянта, окислителя, дезинфицирующего средства, являлись экологически малоопасными и не вызывали коррозию технологического оборудования [1—5].

Традиционным коагулянтом на очистных сооружениях и станциях водоподготовки является сульфат алюминия, который при гидролизе образует гидроксосоединения с высокоразвитой поверхностью. В качестве дезинфицирующих реагентов, которые также сочетают в себе возможность окисления органических соединений, наиболее часто используют гипохлориты и озон. Недостатками хлорсодержащих окислителей являются их высокая токсичность, образование более токсичных продуктов, чем исходные загрязняющие вещества, высокая агрессивность к материалам оборудования, а также необходимость предварительной обработки исходных водных растворов для гипохлоритной установки в отдельной дополнительной станции или модуле. К недостаткам практического применения озона для очистки сточных вод и водоподготовки можно отнести высокую токсичность, отсутствие последствия, а также необходимость предварительной обработки воздуха перед генерацией озона.

В качестве реагентов, обладающих возможностью сочетать в себе все вышеперечис-

численные функции, можно выделить ферраты щелочных металлов. Они являются одними из сильнейших окислителей, вызывают гибель микроорганизмов. Продуктом восстановления ферратов в растворе является малотоксичный продукт $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Гидроксид железа(III) формируется в виде коллоидных агрегатов с сильно развитой поверхностью, которые эффективно адсорбируют ионы тяжелых металлов, частицы суспензии и органические остатки, обеспечивая дополнительную очистку воды путем коагуляции загрязняющих веществ [6, 7]. Экспериментально подтверждена эффективность ферратов для обработки распространенных загрязнителей и новых загрязняющих веществ, таких как мышьяк, эстрогены, фармацевтические препараты и средства личной гигиены. Феррат становится экологически чистым химическим веществом для органического синтеза и очистки от токсинов в воде. Учитывая меньшую токсичность железа по сравнению с алюминием, феррат натрия можно рассматривать как экологически наименее опасное химическое вещество для очистки воды.

Мясоперерабатывающая промышленность использует большие объемы воды для обеспечения технологических процессов и, следовательно, является источником большого объема сточных вод. Они представляют собой значительные количества органических веществ чистящих и дезинфицирующих составов, относительно высокое содержание соединений азота и фосфора.

Перед отведением сточные воды проходят первичную и, как правило, вторичную очистку. При вторичной обработке могут использоваться методы анаэробного и аэробного сбраживания, химическая, физико-химическая, в том числе электрохимическая обработка. Очищенные сточные воды попадают в поверхностные воды, в канализацию или применяются для орошения.

Сточные воды мясоперерабатывающей промышленности могут быть дешевым источником воды и питательных веществ для пастбищ и растениеводства. К недостаткам последнего относится потенциальное превышение нормативов внесения в почву азотсодержащих и фосфорсодержащих соединений. Достаточно опасным является

наличие органических веществ в сточных водах, влияющих на работу аэротенков и загрязняющих природные воды антибиотиками, гормонами и др. компонентами.

Цель работы — исследование эффективности физико-химической обработки сточных вод мясоперерабатывающих предприятий в режимах с электрохимической генерацией ферратов в качестве коагулянта, окислителя и ингибитора коррозии.

Теоретическая часть

Анализ диаграммы Пурбе (рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что окислительная способность соединений шестивалентного железа

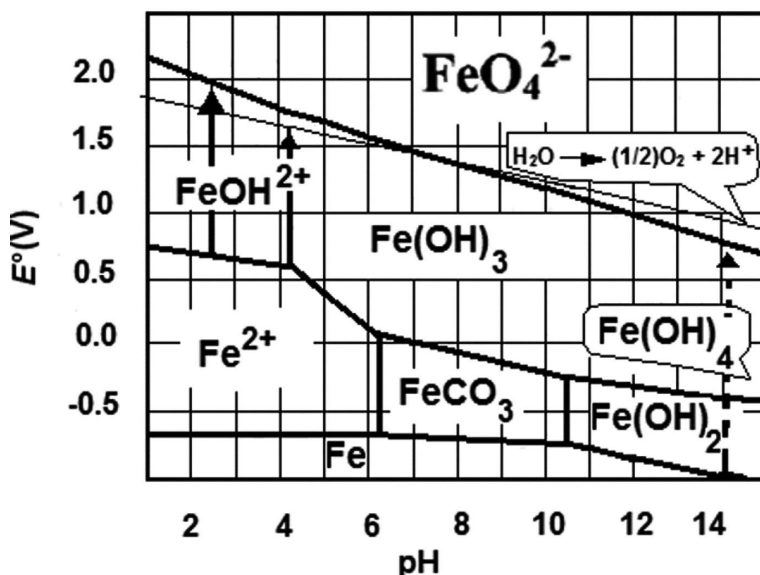
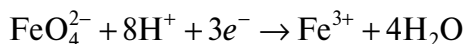


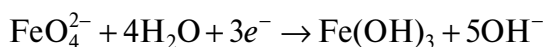
Рис. 1. Диаграмма потенциал—рН (диаграмма Пурбе) системы Fe—H₂O [8]

в значительной степени зависит от кислотности (рН) среды [8]. Так, в сильно кислых растворах (рН < 2) окислительно-восстановительный потенциал системы



достигает значения 2,2 В, то есть по окислительной способности превосходит озон, пероксид водорода и перманганат-анионы.

Увеличение рН приводит к снижению окислительной способности феррат-анионов, и в сильнощелочной среде (рН ≈ 14) окислительно-восстановительный потенциал системы



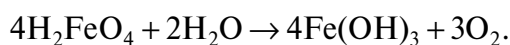
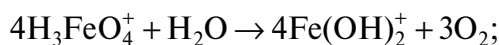
снижается до значения 0,57 В. В этом случае ферраты играют роль сравнительно мягкого окислителя [9—11].

С учетом значений констант диссоциации железной кислоты и ионного произведения воды рассчитаны массовые доли различных форм соединений шестивалентного железа при различных значениях рН. Полученные данные полностью согласуются с результатами экспериментальных исследований, полученных спектрофотометрическим и кинетическими методами [12].

В водных растворах соединения Fe(VI) существуют в четырех формах в зависимости от величины рН (рис. 2) [12]. В сильнокислой среде преобладает протонированная форма железной кислоты H_3FeO_4^+ (см. рис. 2, 1), в диапазоне рН от 1,8 до 3,0 в растворе преимущественно находится молекулярная форма железной кислоты H_2FeO_4 (см. рис. 2, 2), дальнейшее понижение кислотности среды приводит к преобладанию гидроферрат-аниона HFeO_4^- (см. рис. 2, 3), при рН > 9 — феррат-аниона FeO_4^{2-} (см. рис. 2, 4). При

рН = 1,6 концентрации H_3FeO_4^+ и H_2FeO_4 равны pK_{a1} . При рН = 3,5 концентрации H_2FeO_4 и HFeO_4^- равны pK_{a2} . При рН = 7,3 концентрации HFeO_4^- и FeO_4^{2-} равны pK_{a3} .

Протонированная и молекулярная формы железной кислоты неустойчивы в водных растворах и разлагаются:



Образующиеся малорастворимые гидроксосоединения трехвалентного железа имеют высокую удельную поверхность и выполняют функции эффективного коагулянта.

Наибольшая стабильность соединений шестивалентного железа наблюдается в нейтральных и щелочных средах.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали сточную воду мясокомбината (г. Пинск, Беларусь). Химический анализ исходных растворов, растворов в процессе и после обработки выполняли в аккредитованной лаборатории ГП «ПинскВодоканал».

В ходе эксперимента исходная вода с помощью циркуляционного насоса прока-

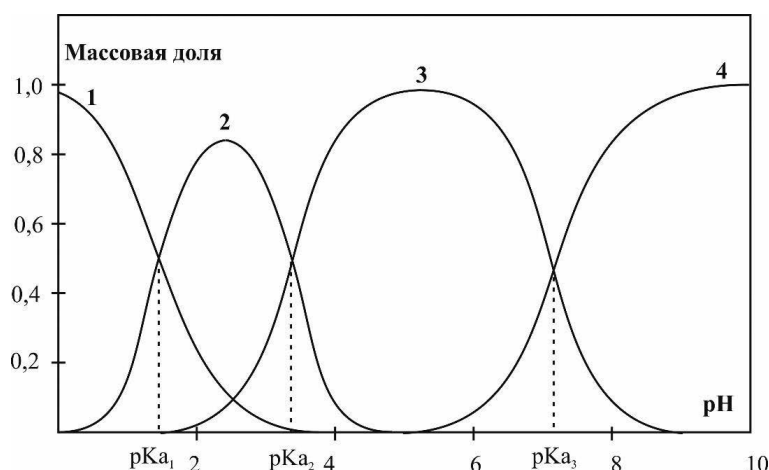


Рис. 2. Зависимость массовой доли различных форм железной кислоты (1 — H_3FeO_4^+ , 2 — H_2FeO_4 , 3 — HFeO_4^- , 4 — FeO_4^{2-}) от величины рН

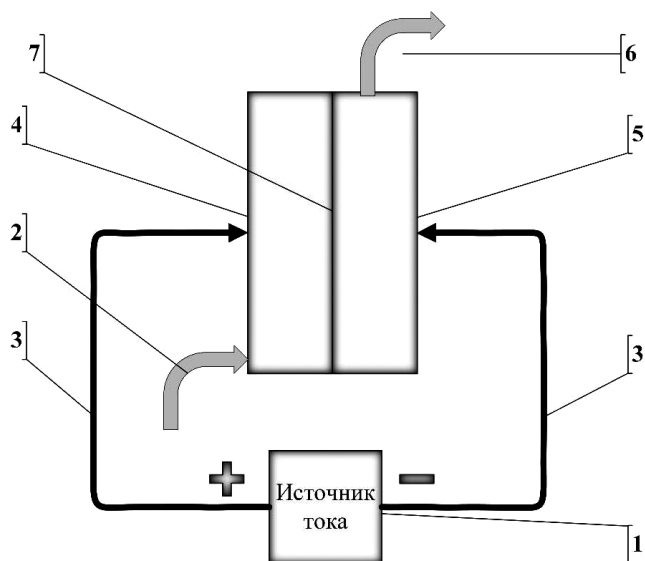


Рис. 3. Схема электрохимического модуля с графитовым анодом:

1 — источник электрического тока (стационарный или импульсный); 2 — входной патрубок (подача очищаемой воды); 3 — тоководы; 4 — анодная камера (наполнение камеры — кусковой графит); 5 — катодная камера (катод — сталь марки 08Х18Н10Т); 6 — выходной патрубок; 7 — пассивная мембрана

чивалась последовательно через электрохимический модуль с графитовым анодом (рис. 3) [13, 14]; электрохимический модуль с анодом в виде стружки из низколегированной стали, для генерации ферратов в ходе процесса (рис. 4); камеру дозревания и усреднения.

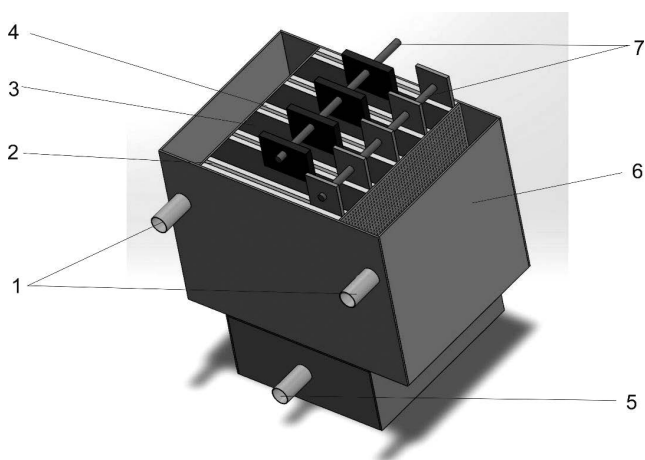


Рис. 4. Схема электрохимического модуля для генерации ферратов в ходе процесса:

1 — отводные патрубки для анолита и католита; 2 — катод (сталь марки 08Х18Н10Т); 3 — анод (стружка из стали Ст3); 4 — пассивная мембрана; 5 — входной патрубок; 6 — корпус; 7 — тоководы

Общая технологическая схема представлена на рис. 5. Экспериментальная установка в ходе эксперимента работала в замкнутом контуре. Вода в ходе эксперимента прокачивалась через приведенную схему дважды.

В качестве источника тока применяли гальванический высокочастотный инвертор *Smart GVI 30/60 V02*. Сила тока в первом электрохимическом модуле с графитом составляла 70 ± 8 А, сила тока во втором электрохимическом модуле с железной стружкой — 60 ± 6 А.

Рабочее давление в электрохимическом модуле с графитовым анодом — $1,2 \cdot 10^5$ Па. Скорость циркуляции воды — $35\text{--}45$ м³/сутки. Температура воды в начале эксперимента равна 14 °С, после двукратного прохождения через всю технологическую цепочку температура поднималась до 19 °С.

Коррозионные испытания проводили гравиметрическим методом [15, 16], выдерживая образцы в водопроводной воде и 3,5% растворе хлорида натрия с добавлением различных количеств феррата натрия. Время испытаний составляло 72 и 240 часов. По результатам экспериментальных исследований рассчитывался массовый показатель коррозии (г/(м²·ч)) и скорость коррозии (мм/год).

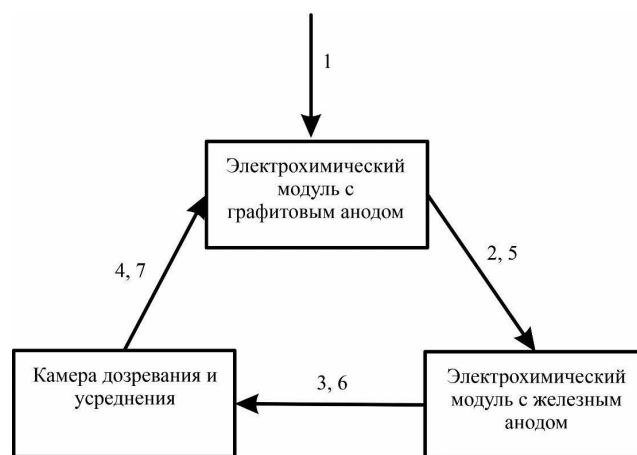


Рис. 5. Общая технологическая схема электрохимической обработки сточных вод мясокombината (цифрами указана последовательность забора проб для анализа)

Результаты и их обсуждение

Внесение в технологические растворы реагентов для химической обработки, так же как и их генерация, например электрохимическая, в растворе создает потенциальные проблемы, связанные с коррозией технологического оборудования. Это обстоятельство может свести к минимуму преимущества предлагаемых технических решений. Поэтому исследование влияния электрохимически генерированного феррата натрия на изменение скорости коррозионного разрушения стали является непременным условием при обосновании возможности внедрения технологии очистки воды и встраивания электрохимических модулей в действующую технологическую схему предприятия.

Анализ литературных источников позволяет предположить, что феррат натрия способствует снижению скорости коррозии стали, выступая в роли ингибитора коррозии. Экспериментальные данные подтверждают это предположение (рис. 6).

Дальнейшие исследования были направлены на исследование эффективности электрохимической обработки для снижения концентрации различных загрязняющих компонентов в растворе.

На общей технологической схеме электрохимической обработки сточных вод (см. рис. 5) цифрами указана последовательность забора проб для анализа на основные компоненты: 1 — исходная сточная вода; 2 — вода на выходе из модуля с графитовым анодом через 45 минут работы в режиме циркуляции; 3 — вода на выходе из модуля с железным анодом через 45 минут

работы в режиме циркуляции; 4 — вода из камеры дозревания и усреднения через 45 минут работы в режиме циркуляции и 20 минут выдержки в камере; 5 — вода на выходе из модуля с графитовым анодом через 90 минут работы в режиме циркуляции; 6 — вода на выходе из модуля с железным анодом через 90 минут работы в режиме циркуляции; 7 — вода из камеры дозревания и усреднения через 90 минут работы в режиме циркуляции и 20 минут выдержки в камере. Учитывая, что вода после электрохимической обработки содержит электрохимически генерированные компоненты и сама может выступать в роли реагента, все отбираемые для исследования образцы воды смешивали в соотношении 1:1 с исходной сточной водой, а затем проводили химический анализ.

Состав исходной сточной воды: фосфаты — 14 мг/л, аммонийный азот — 0,4 мг/л, нитриты — 0,3 мг/л, нитраты 12,5 мг/л. Результаты исследования приведены на рис. 7.

Низкое значение произведения растворимости фосфата железа(III) создает предпосылки для эффективного удаления фосфат-анионов из очищаемой воды, что подтверждается результатами эксперимента. Высокая окислительная способность продуктов электрохимической обработки

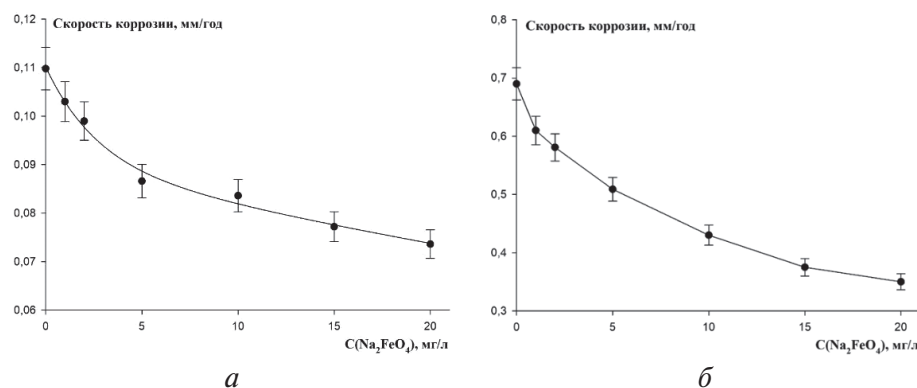


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии нелегированной стали 20 в водопроводной воде (СанПиН 2.1.3684—21) (а) и в 3,5%-ом растворе хлорида натрия (ГОСТ 9.308—85) (б) от концентрации феррата натрия

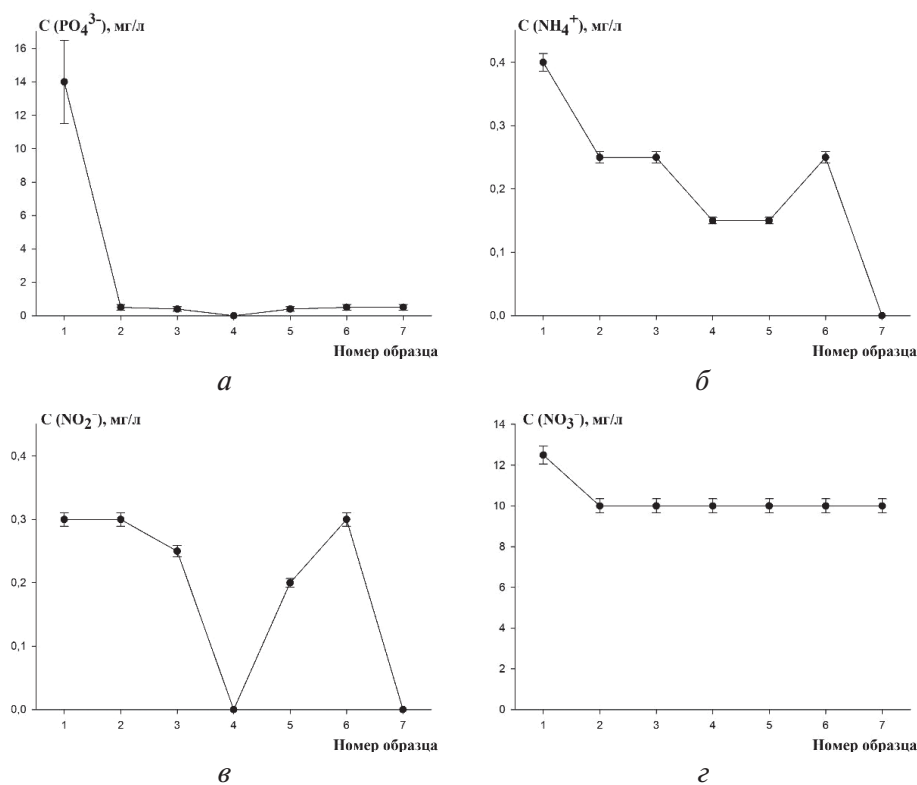


Рис. 7. Зависимости концентрации фосфатов (а), аммонийного азота (б), нитритов (в) и нитратов (г) от места и времени забора пробы

сточной воды, в том числе ферратов, способствует снижению концентрации аммонийного азота и нитритов, которые окисляются преимущественно до нитратов. Данное обстоятельство должно привести к росту концентрации нитратов в растворе, однако незначительное снижение содержания нитратов объясняется их восстановлением на поверхности катодов как в модуле с графитовым анодом, так и в модуле с железным анодом.

Заключение

В ходе исследования доказана эффективность применения электрохимического модуля генерации ферратов в общей схеме очистки сточных вод мясокомбината. Экспериментально подтверждены основные функции феррат-анионов в растворе:

- *окислитель*, окислительная способность значительно зависит от кислотности среды, в нейтральной и в слабощелочной областях

данный компонент является мягким окислителем;

- *коагулянт*, данная функция «активируется» после восстановления ферратов до гидроксо-соединений трехвалентного железа, что в совокупности с их способностью образовывать малорастворимые соединения с фосфатами приводит к эффективному удалению последних из сточной воды;

- *ингибитор коррозии*, рост концентрации феррат-анионов в растворе приводит к снижению скорости коррозии стали, что обуславливает преимущества практического

использования данной технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майоров Д.В., Веляев Ю.О. О возможности использования диоксида кремния, получаемого из минерального сырья, в качестве энтеросорбента // Химическая технология. 2023. Т. 24. № 3. С. 85–92. DOI: 10.31044/1684-5811-2023-24-3-85-92
2. Муллакаев М.С., Муллакаев Р.М. Модернизация технологии очистки стоков кондитерского производства с ультразвуковой активацией реагентов // Химическая технология. 2021. Т. 22. № 10. С. 472–479. DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-10-472-479
3. Пасечник А.А., Петров С.К., Патрушева Т.Н., Енютина Т.А. Термическое обезвреживание отходов как метод снижения негативного воздействия на окружающую среду // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 6. С. 281–287. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-6-281-287
4. Зеленин П.Г., Милотин В.В., Бахир В.М., Козлов И.В. Очистка сточных вод от органических загрязнений методом электрохимического окисления // Химическая технология. 2023. Т. 24. № 2. С. 49–56. DOI: 10.31044/1684-5811-2023-24-2-49-56
5. Абоносимов О.А., Лазарев С.И., Шестаков К.В., Левин А.А. Структурные и проницаемые характеристики ацетатцеллюлозных мембран при очистке про-

- мышленных стоков гальванических производств // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 2. С. 74–80.
6. **Арапов О.В., Копылова Е.А., Караван С.В., Муджилова Г.В.** Химическая очистка воды с использованием ферратной технологии // Вода и экология: проблемы и решения. 2007. № 1 (30). С. 53–59.
 7. **Sharma V.K., Zboril R., Varma R.S.** Ferrates: greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies // Accounts of chemical research. 2015. V. 48. N. 2. P. 182–191.
 8. **Ghernaout D., Naceur M.W.** Ferrate(VI): In situ generation and water treatment — A review // Desalination and Water Treatment. 2011. V. 30. N 1–3. P. 319–332.
 9. **Ghernaout D., Elboughdiri N.** Water Disinfection: Ferrate(VI) as the Greenest Chemical — A Review // Applied Engineering. 2019. V. 3. N 2. P. 171.
 10. **Yu J.** et al. A Review of Research Progress in the Preparation and Application of Ferrate(VI) // Water. 2023. V. 15. N 4. P. 699.
 11. **Thomas M.** et al. Effectiveness of potassium ferrate(VI) as a green agent in the treatment and disinfection of carwash wastewater // Environmental science and pollution research international. 2022. V. 29. N 6. P. 8514–8524.
 12. **Rush J.D., Zhao Z., Bielski B.H.** Reaction of ferrate (VI)/ferrate (V) with hydrogen peroxide and superoxide anion--a stopped-flow and premix pulse radiolysis study // Free radical research. 1996. V. 24. N 3. P. 187–198.
 13. **Штепа В.Н., Киреев С.Ю., Козырь А.В., Шикунец А.Б.** Безреагентная технология интенсификации процесса выращивания микрозелени в аквапонных системах // Химическая технология. 2023. Т. 24. № 5. С. 194–200. DOI: 10.31044/1684-5811-2023-24-5-194-200
 14. **Штепа В.Н., Киреев С.Ю., Козырь А.В.** и др. Оценка эффективности параметров безреагентной электролизной очистки сточных вод от азотсодержащих соединений // Гальванотехника и обработка поверхности. 2022. Т. 30. № 4. С. 48–56. DOI: 10.47188/0869-5326_2022_30_4_48
 15. **Лось И.С., Перельгин Ю.П., Розен А.Е., Киреев С.Ю.** Многослойные коррозионно-стойкие материалы: Монография. Пенза: Пензенский государственный университет, 2015. 128 с.
 16. **Grachev V.A., Rozen A.E., Perelygin Y.P.** et al. Measuring corrosion rate and protector effectiveness of advanced multilayer metallic materials by newly developed methods // Heliyon. 2018. V. 4. N 8. P. e00731. DOI: 10.1016/j. heli- yon. 2018. e00731

ВНИМАНИЕ! ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ!

При представлении статьи в редакцию необходимо соблюдать следующие условия для учета в системе РИНЦ:

- указывать достоверное место работы автора (точное название организации, совпадающее с названием, зарегистрированным на сайте <http://elibrary.ru>);
- библиографические ссылки давать **без ошибок** (название статьи, полное название журнала, год, том, номер издания, страницы).

При несовпадении представленных и учтенных в elibrary данных автора система на запросы НЕ отвечает, т.к. не находит этих данных на своем портале.

В этом случае редакция не принимает никаких претензий.