

УДК 543.13

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЫБРОСОВ

© А.К. Башова

*Ключевые слова:* окисление; оксид азота (II); выход по току; сероводород; электрод.

Статья посвящена вопросам загрязнения атмосферы газообразными выбросами предприятий и разработке способов обезвреживания их. Впервые показана возможность окисления оксида азота (II) и сероводорода в водных растворах путем электролиза в гальваностатических условиях с использованием кусковых электродов. Установлены зависимости степени окисления и выхода по току окисления указанных соединений от плотности тока, концентрации электролита, толщины слоя электрода.

Газообразные выбросы очень неблагоприятно влияют на экологическую обстановку в местах расположения промышленных предприятий, а также ухудшают санитарно-гигиенические условия труда. К агрессивным массовым выбросам относятся оксиды азота, сероводород, сернистый, углекислый и многие другие газы. Например, азотнокислотные, сернокислотные и другие предприятия промышленности ежегодно выбрасывают в атмосферу десятки миллионов кубометров оксидов азота, представляющих собой сильный и опасный яд [1–3].

Приоритетная роль в развитии экономики Республики Казахстан в настоящее время принадлежит нефтегазовой промышленности. Известно, что нефть представляет собой высококачественный сложный продукт, из него получают бензин, дизельное топливо и другие ценные продукты. Однако казахстанская нефть является высокосернистой, сопутствующими компонентами в ней являются высокосернистый газ, сероводород и меркаптаны. Есть сведения, что содержание сероводорода достигает (8 %), а содержание меркаптанов 800 частей на миллион. В настоящее время задача по улавливанию сероводорода из отходящих газовых потоков производства решается в тесной связи с проблемой его переработки. Существует несколько возможных путей утилизации  $H_2S$  из технологических газовых выбросов: производство раствора  $Na_2S$ , получение тиосульфата аммония и использование  $H_2S$  в системе ионной абсорбции – десорбции для регенерации серы в процессе Клауса.

Метод термического окисления сероводорода требует усовершенствования, поэтому ведутся разработки новых каталитических систем и улучшение аппаратуры с учетом тепло- и массообмена [4–7].

Учитывая общую экологическую обстановку на планете, необходимо принять самые срочные и самые радикальные меры по очистке выбросных газов от вредных примесей или их обезвреживанию.

Существующие методы обезвреживания газов, содержащих сероводород или оксиды азота достаточно сложные и трудоемкие, в большинстве случаев осуществление их требует применения дорогостоящих катализаторов и адсорбентов. В этой связи наиболее при-

емлемыми представляются электрохимические способы окисления сероводорода и оксидов азота, которые не требуют применения дополнительных реагентов, высокой температуры, катализаторов, являются достаточно простыми и удобными.

Целью данной работы является разработка новых электрохимических способов обезвреживания сероводорода и оксида азота (II) с применением кусковых электродов в водных растворах и получение ценных соединений серы и азота. Методом электролиза в гальваностатических условиях в водных растворах исследован процесс анодного окисления оксида азота (II) и газообразного сероводорода. Для повышения интенсивности электродных процессов были использованы кусковые электроды. Эффективность протекания электродных процессов достигается благодаря тому, что увеличивается рабочая поверхность электрода и протекание реакции окисления или восстановления становится возможным по всему объему кусковых электродов.

Кусковые электроды являются разновидностью объемных электродов [8], следовательно, протекание электродных процессов с применением данной разновидности подчиняется закономерностям электрохимических реакции на объемных электродах. Суть указанных электродных процессов заключается в том, что частицы дисперсных материалов выполняют роль электродов [9, 10]. При протекании катодных процессов такими частицами могут быть порошки металлов, а при анодных процессах – графит, зола, уголь, т. е. они не должны растворяться при электрохимической поляризации.

В задачи исследования входит изучение процесса электролиза, в результате которого происходит окисление газообразного соединения.

Проведены эксперименты, посвященные электрохимическому окислению оксида азота (II). На рис. 1 представлена установка для осуществления процесса окисления оксида азота (II) с использованием кусковых электродов. Исследовано влияние плотности тока, толщины слоя кусковых электродов, концентрации раствора гидроксида натрия на степень окисления и на выход по току окисления оксида азота (II). Электролиз

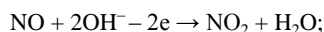
проводили в растворах гидроксида натрия на кусковых электродах из железа. Газообразное вещество пропускается через нижнее отверстие электролизера, т.е. тем самым обеспечивается полное контактирование его с материалом электрода. А если учесть, что при пропускании электрического тока каждая частица кусковых электродов представляет собой заряженную частицу, то можно прийти к выводу, что реакция окисления практически протекает во всем объеме слоя электрода. Электролиз проводили в гальваностатических условиях в стеклянном электролизере. Оксид азота (II) получали в лабораторных условиях путем взаимодействия меди с азотной кислотой. Полученный оксид азота собирали в специальной бюретке с делениями, в которой создается давление. По мере поступления оксида азота происходит вытеснение жидкости из бюретки и заполнение ее газообразным веществом.

В качестве анода применяли куски железа с размерами 0,5 см, они располагались на электрод-токоподвод, также изготовленный из железа. Плотность тока рассчитывалась по площади электрода токоподвода. Анодное и катодное пространства разделялись катионитовой мембраной МК-40. Расстояние между фронтальной поверхностью анода и катодом было равно 70 мм. Электролиз проводили при плотностях тока 50–450 А/м<sup>2</sup>.

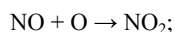
Процесс окисления оксида азота (II) может протекать при соприкосновении пузырьков газа с поверхностью электрода или при взаимодействии с выделяющимся на аноде кислородом.

При электролизе могут протекать следующие реакции:

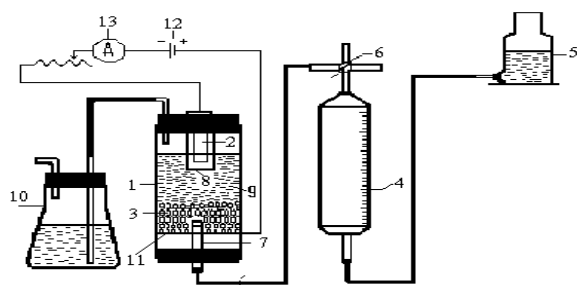
а) непосредственное окисление оксида азота (II) при соприкосновении с поверхностью анода:



б) окисление атомарным кислородом, выделяющимся на аноде:



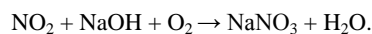
в) взаимодействие образовавшегося диоксида азота с раствором гидроксида натрия с образованием нитрата и нитрита:



**Рис. 1.** Схема установки для окисления оксида азота (II): 1 – электролизер; 2 – катод; (графит или железо); 3 – анод (кусковые железные электроды); 4 – бюретка; 5 – устройство для создания давления в системе; 6 – трехходовый кран; 7 – барботер (обеспечивает равномерную подачу пузырьков газа); 8 – МК-40 – катионитовая мембрана; 9 – электролит



г) если в системе будет избыток кислорода, то образуется только нитрат:



Установлено, что при изменении плотности тока в интервале 50–450 А/м<sup>2</sup> наибольший выход по току (табл. 1) и степень окисления наблюдаются в области плотности тока, равной 50 А/м<sup>2</sup>, а с увеличением плотности тока выход по току резко снижается, а степень окисления уменьшается незначительно. Возможно, что с повышением плотности тока резко повышается скорость выделения кислорода, т.е. значительная часть тока расходуется на этот процесс. Реакция взаимодействия с атомарным кислородом также протекает неэффективно, т.к. скорость отвода молекул кислорода из зоны реакции может превышать скорость его взаимодействия с оксидом азота.

Использование кусковых электродов способствует интенсификации процесса окисления газообразного оксида азота (II). Степень окисления в данном случае существенно зависит от толщины слоя кусковых электродов. При изменении толщины слоя электрода в интервале 0,5–4,0 см наблюдалось сначала резкое повышение степени окисления оксида азота (II), ее величина достигала 98,5 %, а затем она оставалась практически неизменной. Результаты свидетельствуют о том, для достижения значительных величин степени окисления оксида азота (II) достаточно высоты, равной 0,5 см.

С увеличением плотности тока выход по току окисления нитрит-ионов заметно уменьшается. Это, по всей вероятности, связано с тем, что повышение плотности тока создает возможность усиления выделения кислорода на аноде. Хотя факт окисления нитрит-ионов выделяющимся кислородом исключать нельзя, тем не менее, уменьшение выхода по току можно объяснить расходом определенной величины тока на процесс выделения кислорода.

Изменение толщины слоя кусковых электродов может по-разному влиять на выход конечного продукта. В данном случае повышение слоя высоты электрода до 4 см привело к тому, что выход по току снизился. Уже при толщине слоя кусковых электродов, равной 0,5 см установлено резкое повышение выхода по току. При увеличении толщины кусковых электродов данная величина стала отрицательно влиять на выход по току. В некоторых других случаях наблюдалось повышение значения выхода по току при толщине слоя, равной 2 см.

Изменение концентрации раствора гидроксида натрия в пределах 1–5 моль/л обеспечивает возрастание выхода по току от 66,6 до 85,6 %. С увеличением концентрации электролита в данном интервале повышается электропроводность и создаются благоприятные условия для электрохимических реакций.

Таблица 1

Влияние плотности тока на выход по току окисления оксида азота (II) в растворах гидроксида натрия ( $C_{\text{NaOH}} = 2$  моль/л;  $\tau = 0,5$  ч;  $\delta = 2$  см;  $V(\text{NO}) = 150$  мл)

$i, \text{A/m}^2$	50	150	250	350	450
Выход по току, %	76,3	62,4	56,2	52,3	48,5

По аналогичной методике проводились эксперименты, посвященные изучению процесса окисления сероводорода. Установлены зависимости степени окисления сероводорода от плотности тока (200–2400 А/м<sup>2</sup>), от концентрации серной кислоты (10–150 г/л) и толщины слоя кусковых электродов (10–50 мм). Процесс окисления газообразного сероводорода осуществлялся путем пропускания его в электролизер, снабженный токоподводом, на токоподвод (электрод-подложку) были насыпаны куски свинцовой проволоки диаметром 1,5 мм и длиной 3 мм. Электродные пространства были разделены катионитовой мембраной МК-40.

В результате экспериментов установлено, что при окислении сероводорода происходит образование тиосульфат-, сульфит-, и сульфат-ионов. Показано, что количество образовавшихся тиосульфат-, и сульфит-ионов не превышает 3,5 %. Результаты экспериментов оценивались по общей величине степени окисления сероводорода и по количеству образования сульфат-ионов.

С увеличением плотности тока на кусковых свинцовых электродах происходит резкое повышение степени окисления сероводорода, при плотности тока 200 А/м<sup>2</sup> степень окисления составляет 76 %, а при плотности тока 2400 А/м<sup>2</sup> она равна 94 %. Выход по току окисления составляет при этом 92 %.

Увеличение концентрации серной кислоты вначале приводит к резкому повышению степени окисления, однако, начиная с концентрации 30 г/л, происходит стабилизация величины степени окисления. Можно полагать, что при электролизе газообразного сероводорода в водных растворах серной кислоты на кусковых электродах продуктом электролиза являются сульфат-ионы. Повышение концентрации серной кислоты способствует смещению равновесия вправо и этим объясняется увеличение степени окисления сероводорода.

Таким образом, впервые показана возможность электрохимического окисления газообразного оксида азота (II) на кусковых электродах из железа. Установлено, что на степень окисления и выход по току окисления оксида азота (II) оказывают существенное влияние плотность тока на электродах, концентрация электролита, толщина слоя кусковых электродов. Установлено, что при изменении плотности тока в интервале 50–450 А/м<sup>2</sup> наибольший выход по току и степень окисления наблюдаются в области плотности тока, равной 50 А/м<sup>2</sup>. С увеличением плотности тока выход по току резко снижается, а степень окисления уменьшается незначительно.

Исследован процесс окисления газообразного сероводорода на кусковых электродах и показано, что в

результате образуются сульфат-ионы. Показано, что использование кусковых электродов способствует интенсификации процесса окисления газообразных соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Охрана окружающей среды: учебник для вузов / автор-сост. А.С. Степановских. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2001. 559 с.
2. *Андоньев С.М., Филитьев О.В.* Пылегазовые выбросы предприятий черной металлургии. Изд. 2-е, исправл. и доп. М.: Металлургия, 1979. 192 с.
3. *Голдовская Л.Ф.* Химия окружающей среды. 2-е изд. М.: Мир. Бином. Лаборатория знаний, 2007. 295 с.
4. *Надиров Н.К.* Тенгиз – море нефти, море проблем. Алматы: НИЦ Гылым, 2003. 266 с.
5. *Трусова Е.А., Цодиков М.В., Сливанский Е.В., Марин В.П.* Состояние и перспективы каталитической очистки газовых выбросов (обзор). Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева. М.: Атом / Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 1. С. 16-22.
6. *Авдеева Т.Н.* Получение серы из газов. М.: Металлургия, 1977. 174 с.
7. *Матрос Ю.Ш., Загоруйко А.Н.* Нестационарный каталитический способ получения серы методом Клауса // ДАН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1424-1428.
8. *Лосев А.В., Петрий О.А.* Суспензионные и псевдооживленные электроды // Итоги науки и техники. Серия: Электрохимия. М., 1979. С. 120-167.
9. *Угорец М.З., Шалаева Т.С., Пивоварова Л.С.* Электролиз порошковых неорганических материалов в водной среде. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1989. 143 с.
10. *Кипарисов С.С. и др.* Использование порошкообразных псевдооживленных электродов для получения цветных металлов // Серия: Производство тяжелых цветных металлов. М.: ЦНИИцветмет МЦМ СССР, 1981. Вып. 9. 148 с.

#### БЛАГОДАРНОСТИ:

1. Автор благодарит к.т.н. Г.К. Айболову, к.х.н. М.О. Алтынбекову и магистранта Р.Г. Кондаурова за участие в выполнении экспериментов.
2. Проекты, посвященные процессам обезвреживания газообразных соединений, финансировались МОН РК, гранты № 010918469 и № 0112 00896.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

#### Bayeshova A.K. ELECTROCHEMICAL REACTION IN NEUTRALIZATION OF GASEOUS EMISSIONS

The article is devoted to the issues of air pollution by gaseous emissions of enterprises and to development of ways its neutralization. For the first time the possibility of oxidation of nitrogen oxide (II) and hydrogen sulphide in aqueous solutions by electrolysis in galvanostatic conditions with using lump electrodes is shown. The dependencies of the oxidation state and the oxidation current output of said compounds on the current density, the electrolyte concentration, the thickness of the electrode layer are established.

*Key words:* oxidation; nitrogen oxide (II); output current; hydrogen sulfide; electrode.