

УДК 628.349.08

Будаев Саян Львович

инженер,
БИП СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
e-mail: budaevsl@binm.bscnet.ru;

Хандархаева Марина Сергеевна

кандидат технических наук,
научный сотрудник, БИП СО РАН
e-mail: km@binm.bscnet.ru;

Асеев Денис Геннадьевич

кандидат химических наук,
научный сотрудник, БИП СО РАН
e-mail: abat@binm.bscnet.ru;

Батоева Агния Александровна

доктор технических наук,
доцент, заведующая лабораторией,
БИП СО РАН
e-mail: abat@binm.bscnet.ru;

Budaev Sayan L.

engineer, BINM SB RAS,
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy st., 6
e-mail: budaevsl@binm.bscnet.ru

Khandarkhaeva Marina S.

candidate of technical sciences,
researcher, BINM SB RAS
e-mail: km@binm.bscnet.ru

Aseev Denis G.

candidate of technical sciences,
researcher, BINM SB RAS.
e-mail: abat@binm.bscnet.ru

Batoeva Agnes A.

Dr. of technical sciences,
assistant professor,
the head of the laboratory, BINM SB RAS.
e-mail: abat@binm.bscnet.ru

**ФОТОДЕСТРУКЦИЯ ТИОЦИАНАТОВ В
ПРИСУТСТВИИ ПЕРСУЛЬФАТОВ*****THIOCYANATE PHOTODEGRADATION
IN THE PRESENCE OF PERSULFATES***Аннотация:*

Представлены результаты работ по разработке комбинированного метода обезвреживания тиоцианатов (SCN^-) персульфатами $S_2O_8^{2-}$ при дополнительном ультрафиолетовом облучении (УФ-облучении). В качестве источников УФ-облучения использовали излучатели УФ как широкого, так и узкого диапазона. Установлено, что эффективная деструкция тиоцианатов в процессе окисления каталитической системой $S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}$ реализуется за счет интенсификации процесса, обеспечиваемой синергическим эффектом, возникающим при дополнительном УФ облучении.

Ключевые слова: тиоцианаты, персульфаты, ультрафиолетовое облучение, очистка сточных вод

Abstract:

The results of work on elaboration the combined method of thiocyanate (SCN^-) neutralization by persulfates $S_2O_8^{2-}$ using additional ultraviolet irradiation (UV irradiation) are presented. Wide and narrow range UV radiators were applied as the sources of UV irradiation. It is determined that efficient thiocyanate degradation in the process of oxidation by catalytic system is realized at the expense of process intensification that is provided by synergistic effect originating by additional UV irradiation.

Key words: thiocyanate, persulfates, UV irradiation, wastewaters treatment

Разработка методов переработки техногенных вод золотоизвлекательных фабрик (ЗИФ) является концептуальной основой теории и практики комплексного использования гидротехногенного сырья. На ЗИФ, использующих технологии цианистого выщелачивания золота, образуется большое количество высокотоксичных цианид- и тиоцианат-содержащих оборотных и сточных вод, которые необходимо подвергать глубокой очистке перед сбросом или повторным использованием. Тиоцианаты (SCN^-), образующиеся как продукт взаимодействия цианидов с сульфидными минералами руды, трудно

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-05-31053 мол_а

подвергаются окислительной деструкции. Образование SCN^- приводит к нецелевому расходованию цианидов и оказывает негативное влияние на процесс сорбционного выщелачивания золота [1]. Проблема очистки тиоцианатсодержащих сточных и оборотных вод может быть решена с использованием технологий, основанных на современных физико-химических методах (Advanced Oxidation Processes (AOPs)). В основе AOPs лежит использование свободных радикалов в качестве окислителей.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает использование персульфатов ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) прежде всего из-за возможности образования в присутствии «активаторов» (УФ, ультразвук (УЗ), металлов переменной валентности) сульфатных анион-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$, отличающихся высокой окислительной способностью ($E^0 = 2,6 \text{ В}$). Наиболее часто для активации каталитического распада $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ используют соединения железа (1, 2), которые можно отнести к экологически чистым катализаторам («green eco-friendly»), поскольку окислительно-восстановительные превращения железа широко распространены в природных экосистемах:



Среди преимуществ использования $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ с практической стороны можно выделить высокую стабильность и активность реагента, хорошую растворимость в водных средах, а также малотоксичность и удобство в обращении при транспортировке и дозировании (сухое дозирование). Анализ современной литературы показал, что достаточно много данных по использованию $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ для инициирования или активации радикально-цепных реакций окисления биорезистентных поллютантов органической природы, при этом практически отсутствуют работы по использованию персульфатов в процессах окисления тиоцианатов [2, 3]. Ранее нами было показано, что применение каталитической системы $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ является эффективным способом глубокой деструкции SCN^- в широком концентрационном диапазоне (1,72 – 17,2 ммоль/л) [7].

Использование УФ-облучения получает все большее распространение для деструкции токсичных загрязнителей различной природы, в частности цианистых соединений [4, 5]. Однако также практически отсутствуют работы по окислению SCN^- . Для проведения фотохимических процессов применяют различные источники, излучающие в определенной области оптического диапазона (от коротковолновой УФ до инфракрасной области). На практике широкое распространение получили ртутные лампы. В научных и прикладных целях в последнее время активно используются эксилампы на эксимерных Xe_2^* (172 нм) и эксиплексных KrCl^* (222 нм), XeBr^* (282 нм), XeCl^* (308 нм) молекулах, испускающие квазимонохроматический свет [6]. Такие источники рассматриваются как возможная альтернатива традиционным источникам УФ-излучения: ртутным лампам среднего и высокого давления, а также криптоновым лампам, выпускаемым серийно.

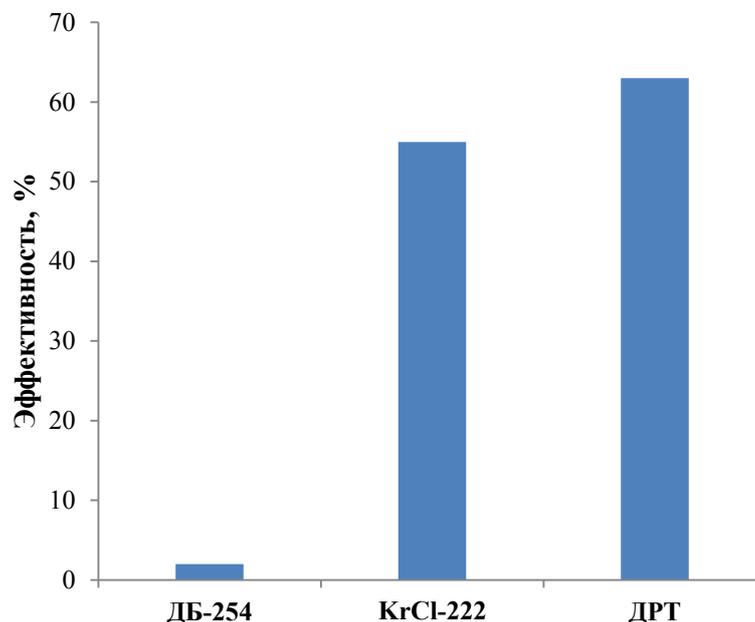
С нашей точки зрения, научный и практический интерес представляет изучение влияния УФ-облучения для интенсификации процессов деструкции в каталитической системе $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Объектом исследования являлись модельные растворы SCN^- ($C_{\text{исх}} 1,72 \text{ ммоль/л}$). Исследования основных кинетических закономерностей окислительной деструкции тиоцианатов осуществляли в проточном трубчатом фотореакторе с термостатированием (25° C). В качестве источников облучения использовали излучатели как узкого, так и широкого диапазона:

- ртутную лампу низкого давления ДБ 30-1 с максимумом излучения в области 254 нм (ДБ-254);
- KrCl -эксилампу, излучающую при длине волны 222 нм (KrCl -222);
- ртутную лампу высокого давления ДРТ 400 (ДРТ).

Широкополосный источник излучения, ртутная лампа ДРТ была использована для имитации УФ и видимой составляющей естественного солнечного излучения.

Сравнительные эксперименты по деструкции SCN^- при прямом фотолизе с использованием выбранных источников облучения (рисунок) показывают, что прямое фотоокисление протекает достаточно медленно.



Фотодеградация тиоцианатов с использованием различных источников УФ-облучения $[\text{SCN}^-] = 1,72$ ммоль/л, pH 5,2, 120 мин

При использовании каталитической системы $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в «темновом эксперименте» при мольном соотношении полная деструкция SCN^- достигается за 100 мин, тогда как при одновременном дополнительном облучении наблюдается существенное сокращение продолжительности обработки (таблица). Так, например, с использованием лампы ДРТ начальная скорость реакции (W_0) увеличивается примерно в 2 раза, продолжительность обработки сокращается в 5 раз.

Сравнение эффективностей окислительной деструкции тиоцианатов при использовании различных УФ-источников

Окислительная система	Источник УФ облучения					
	ДБ-254		KrCl- 222		ДРТ 400	
	W_0 , ммоль/л·мин	$t_{\text{полн. конв.}}$, мин	W_0 , ммоль/л·мин	$t_{\text{полн. конв.}}$, мин	W_0 , ммоль/л·мин	$t_{\text{полн. конв.}}$, мин
УФ	0	—	0,011	>120	0,02	>120
{УФ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ }	0	—	0,022	>120	0,04	80
{ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ }	0,08	100	0,08	100	0,08	100
{УФ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ }	0,09	60	0,09	40	0,15	20

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования УФ-облучения для интенсификации процесса каталитической деструкции тиоцианатов и необходимости проведения дальнейших исследований.

Литература

1. A critical review on destruction of thiocyanate in mining effluents / Gould W. D., King M., Mohapatra B. R., Cameron R.A., Kapoor A., Koren D.W. // Minerals engineering. – 2012. – Vol. 34. – P. 38 – 47.
2. Chen-Ju L., Shun-Chin H. Kinetic model for sulfate/hydroxyl radical oxidation of methylene blue in a thermally-activated persulfate system at various pH and temperatures // The Sustainable Environment Research. – 2012. - Vol. 22(4). - P. 199 – 208.
3. Sonochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using potassium peroxydisulfate as an oxidizing agent / Neppolian B., Doronila A., Ashokkumar M. // Water research. – 2010. - Vol. 44. – P. 3687 – 3695.
4. Energy efficient - Advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater / Mudliar R., Umare S.S., Ramteke D.S., Wate S.R. // J. Haz. Mat. – 2009. – Vol. 164. – P. 1474 – 1479.
5. Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant / Duran A., Monteagudo J.M., San Martin I., Aguirre M. // Solar Energy. – 2010. – Vol. 84. – P. 1193–1200.
6. Эксилампы – эффективные источники спонтанного УФ- и ВУФ-излучения / М.И. Ломаев и др. // Успехи физических наук. – 2003. – № 2. – С. 201 - 217.
7. Removal of thiocyanates by persulfates from gold mine wastewater / Budaev S.L., Aseev D.G., Khandarkhaeva M.S., Batoeva A.A. // Conference proceedings of the IWA 6th Eastern European young water professionals conference “East meets West”. Istanbul, Turkey, 28-30 May 2014. – P. 661 - 669.