

УДК 546.72(575.2)(04)

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ЧАСТИЦ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ

© 2023 г. З. К. Маймеков^{а, *}, Д. А. Самбаева^б, Ж. Б. Изаков^а, Н. Т. Шайкиева^а,
М. Долаз^а, М. Кобья^а

^аКыргызско-Турецкий Университет “Манас”, Бишкек, Кыргызская Республика

^бКыргызский государственный технический университет им. И. Раззакова, Бишкек, Кыргызская Республика

*e-mail: zarlyk.maymekov@manas.edu.kg

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 01.02.2023 г.

В практических условиях одним из возможных решений проблемы очистки сероводородсодержащих промышленных сточных вод является электрохимическое окисление сульфидов. С учетом этих обстоятельств, в работе рассмотрена модельная система Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O, собрана экспериментальная установка и изучен процесс электрокоагуляции в широких пределах изменения температуры (288–308 К) водного раствора сероводорода. Выявлены оптимальные соотношения исходных компонентов в системе. Определены экспериментальные и расчетные водородные показатели раствора (рН). Осуществлено термодинамическое моделирование системы при минимизации энергии Гиббса и установлено концентрационное распределение отдельных молекул и частиц (катионы, анионы) в растворе. Составлены возможные химические реакции, протекающие в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при электрокоагуляции сероводородсодержащей сточной воды. Построены диаграммы *Eh*–рН для сравнения величины окислительного-восстановительного потенциала системы: Fe–H₂O, Fe–H₂O–S и Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O на основе установленных концентраций железа и серосодержащих частиц в растворе. Получена расчетная формула для определения величины окислительного-восстановительного потенциала (*Eh*) системы.

Ключевые слова: вода, сероводород, железо, хлорид натрия, сульфид натрия, электрокоагуляция, частица, распределение

DOI: 10.31857/S0040357123020069, **EDN:** EIYWAT

ВВЕДЕНИЕ

Сероводород (H₂S) токсичный, плохо растворимый газ в воде (4.47 г H₂S на 1 л H₂O или 0.13 моль/л), вопреки этому он обнаруживается в сточных водах многих промышленных производств [1–4]. Например, H₂S в сточных водах составляет (мг/л) [5, 6]: в заводах по переработке нефти – до 60000; в предприятиях цветной металлургии от 10 до 1500; в черной металлургии при грануляции доменного шлака – 30; в производстве синтетических жирных кислот – 40; в производстве искусственного волокна – 20; в дренажных и пластовых вод при разработке серных руд, при выплавке серы от 50 до 200. Соответственно, требуется удаление из воды сероводорода на основе различных физико-химических методов путем осуществления химической диагностики и анализа концепций наилучших доступных технологий и зеленой химии [7]. Исходя из этих положений выявлено, что выделение из воды молекулярного сероводорода обу-

словлено за счет пленочной и вакуумной дегазации, а также термической деаэрации. При этом одним из возможных решений проблемы очистки серосодержащих вод в практических условиях является электрохимическое окисление сульфидов [4], научные основы которых приведены в работе Гаррелса и Криста [8], где рассмотрены растворы, минералы и их равновесные характеристики. В работе Биерната и Робинса [9] рассмотрены двух- и трехкомпонентные системы: железо–вода, железо–вода–сера в пределах изменения температуры от 298 до 673 К и построены их диаграммы в виде *Eh*–рН. Равновесное состояние многокомпонентных солевых систем, а также межфазное распределение ионов в массообменных процессах изучены в работах [10–18]. Отмечено, что концентрационное распределение молекул, простых и сложных ионов в пятикомпонентной системе: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O обусловленная с протеканием процесса электрокоагуляции остаются открытыми.

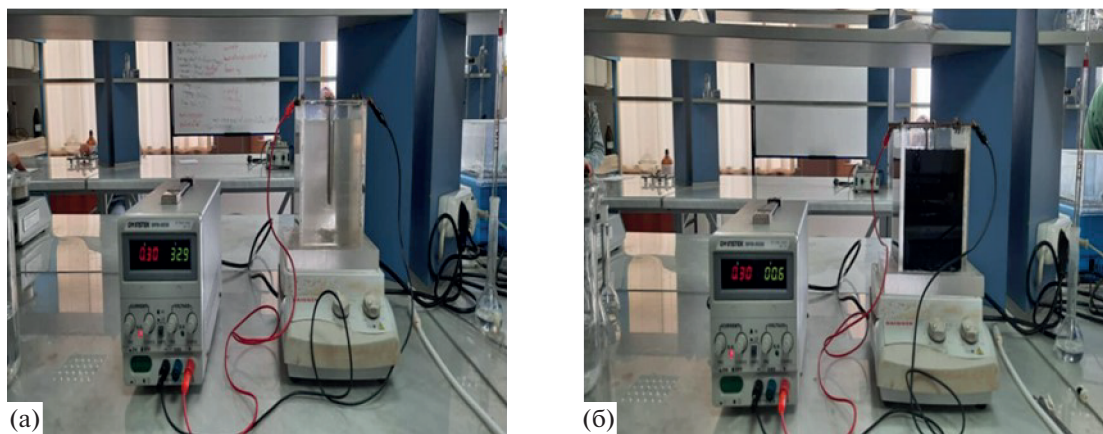


Рис. 1. Экспериментальная установка для изучения модельной системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O и осуществления электрокоагуляции сероводород-содержащей сточной воды: (а) – начальный период опыта; (б) – в момент электрокоагуляции раствора.

С учетом изложенных выше обстоятельств, в настоящей работе определены основные цели и задачи исследования: изучение процесса электрокоагуляции в модельной системе: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O; экспериментальное определение оптимальных соотношений исходных компонентов и водородного показателя раствора; осуществление термодинамического моделирования системы при минимуме энергии Гиббса и расчет физико-химических и термодинамических параметров системы; установление концентрационного распределения молекул, катионов и анионов в сероводородсодержащем водном растворе; сравнение величины pH, Eh системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O; Fe–H₂O и Fe–H₂O–S [9] по диаграмме Eh–pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью изучения процесса электрокоагуляции в модельной системе: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O собрана экспериментальная установка, которая состоит из электролитической ячейки (рис. 1). В качестве анода служила железная пластина, а катод – нержавеющей стальной пластина. Электролитическая ячейка (реактор) изготовлена из цилиндрического оргстекла высотой 0.11 м и диаметром 0.095 м. Расстояние между электродами для всех тестов составляло 0.015 м. Electrodes подключены к источнику питания постоянного тока (GW Instek, модель SPS-606, 0–6 А, 0–60 В). Ячейка заполнена водным раствором сульфида натрия с концентрацией 500 млн⁻¹ приготовленного растворением Na₂S в ультра дистиллированной воде. Перемешивание раствора осуществлено магнитной мешалкой.

Отмечено, что источником сероводорода в растворе служил сульфид натрия. Следует отметить, что в водах, где водородный показатель больше 8.5, сероводород встречается в виде суль-

фида и гидросульфида, поэтому с целью перевода его в H₂S с последующей его дегазации необходимо подкисление воды с технической кислотой, в частности соляной или серной. Поэтому, в модельную систему включена серная кислота. В процессе электрокоагуляции модельных сульфидных сточных вод водородный показатель (pH 7.5) регулярно контролировался на основе 0.1 н. раствора H₂SO₄ и 0.1 н. NaOH. Оптимальная концентрация фонового электролита достигнута при добавлении 3 г NaCl к 500 мл сероводородсодержащей сточной воды. Опыты проводились при комнатной температуре (298 К). Перед каждым экспериментом электроды тщательно очищались. Пробы отбирались из ячейки с интервалами 5 и 10 мин. В ходе эксперимента пробы, отобранные через определенные промежутки времени из реактора электрокоагуляции, фильтровали с помощью мембранного фильтра. Аналитическое определение сульфида в пробах проведено по стандартной йодометрической методике [19]. Эффективность удаления (R_e , %) сульфид-иона из сточной воды рассчитана по (1) формуле и составила 99%:

$$R_e = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

где C_0 и C – начальная (500 мг/л) и конечная (0.01 мг/л) концентрации сульфид-иона в растворе.

На основании экспериментальных данных определено оптимальное соотношение компонентов в 1 кг водном растворе, т.е. в химической матрице расчета системы содержались (г): Fe – 2.15; NaCl – 3.0; Na₂S – 2.62; H₂SO₄ – 3.99.

С использованием экспериментально определенной химической матрицы осуществлено термодинамическое моделирование системы. В расчетных экспериментах температура раствора изменялась в широких пределах от 288 до 308 К, а

Таблица 1. Физико-химические и термодинамические параметры системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции. Водный раствор: $V = 0.001 \text{ м}^3$, $M = 1.0091 \text{ кг}$, $\rho = 1.01 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$, $TDS = 8413.1 \text{ мг/кг}$ растворе; вес: 99.73% H₂O + 0.27% FeS при $P = 0.1 \text{ МПа}$

T	Eh	pH	I	G	H	S	U	C_p
(К)	(В)	(–)	(–)	(мДж)	(мДж)	(мДж/К)	(мДж)	(гДж)
288	–0.238	8.10	0.1372	–13.20	–15.99	3.77	–15.78	997.04
293	–0.234	7.94	0.1371	–13.22	–15.97	3.84	–15.76	997.38
298	–0.229	7.77	0.1370	–13.24	–15.95	3.91	–15.74	998.82
303	–0.225	7.62	0.1369	–13.26	–15.93	3.98	–15.72	998.15
308	–0.221	7.47	0.1367	–13.26	–15.91	4.05	–15.70	998.34

давление составило 0.1 МПа. Равновесные концентрации молекул и частиц в системе рассчитаны при минимизации энергии Гиббса [20, 21], где сначала составлен банк термодинамических данных (H , S , U , G) для каждого вещества: Fe, NaCl, Na₂S, H₂SO₄, H₂O, катионов и анионов [22, 23] и для их возможных соединений в отдельных фазах исходя из: водного раствора (a_sprons98.DB); газа (g_sprons98.DB); жидкости (l_reid.DB); твердых частиц (s_sprons98.DB и s_Yokokawa.DB [15]). В расчетах использован программный комплекс “Селектор” [20, 21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментальных исследованиях хлористый натрий использовался в качестве электролита, Na₂S для получения сероводорода, а серная кислота для регулирования pH раствора. Оптимальное соотношение компонентов в водном растворе (1 кг) при котором pH 7.5, как отмечено выше найдено экспериментальным путем и составило (г): Fe (2.15)–NaCl (3.0)–Na₂S (2.62)–H₂SO₄ (3.99)–H₂O (1000). В процессе электрокоагуляции отмечено образование сульфида железа в виде осадка черного цвета (рис. 16). Концентрационное распределение элементов в отдельных фазах и ионов (катионов, анионов) в растворе, а также величины физико-химических (V , M , ρ , Eh , I , TDS , C_p) и термодинамических параметров (G , H , S , U) рассчитаны при минимизации энергии Гиббса [20, 21, 24] в широких пределах изменения температуры (288–308 К) и давления 0.1 МПа (табл. 1).

Получена формула для расчета величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh , В) системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O в зависимости от водородного показателя раствора (pH) (табл. 1, рис. 2):

$$Eh = -0.0176 - 0.0272 \text{pH}. \quad (2)$$

Из формулы (2) видно, что окислительно-восстановительный потенциал (Eh) системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O имеет отрицательное

значение ($Eh < 0$) и с возрастанием температуры раствора от 288 до 308 К увеличивается от –0.238 В до –0.221 В. Среда реакции восстановительная ($Eh < 0$), и возможно образование сульфидов железа типа FeS и FeS₂ на основе восстановленной серы в растворе. Водородный показатель (pH) системы с увеличением температуры раствора от 288 до 308 К изменяется в пределах от 8.1 до 7.5. Среднее расчетное значение pH составляет 7.77 при оптимальных соотношениях исходных компонентов в растворе (г): Fe(2.15)–NaCl (3.0)–Na₂S (2.62)–H₂SO₄ (3.99)–H₂O (1000) и практически соответствует экспериментальным значениям pH 7.5. Разница pH_{exp} и pH_{calc} составляет 3.3%. Из характеристик фаз также следует эквивалентность (100%), где водный раствор составляет 99.73 вес. %, а количество сульфида железа равно 0.27%. Протекание и направление процесса электрокоагуляции в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O под-

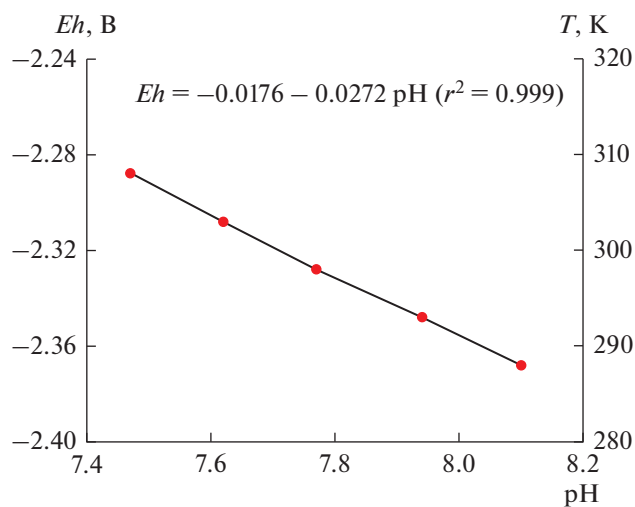


Рис. 2. Зависимости окислительно-восстановительного потенциала (Eh , В) от водородного показателя (pH) для системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции.

Таблица 2. Концентрационное распределение элементов в системе: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции. *P* = 0.1 МПа

Элементы	Fe	Cl	Na	S	H	O
Состав	0.038	0.051	0.118	0.074	111.09	55.67
кол. молей	1.61×10^{-2}	5.13×10^{-2}	1.18×10^{-1}	2.95×10^{-2}	8.06×10^{-3}	1.26×10^{-1}
мг/кг раствор	9×10^2	1.82×10^3	2.72×10^3	9.47×10^2	8.12	2.02×10^3

Таблица 3. Концентрационное распределение анионов и катионов в водном растворе системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции. *P* = 0.1 МПа

Анионы	Cl ⁻	HFe ₂ O ⁻	HS ⁻		HSO ₃ ⁻	HSO ₄ ⁻
кол.молей	5.07×10^{-2}	8.06×10^{-3}	8.09×10^{-8}		3.42×10^{-15}	7.27×10^{-9}
мг/кг раствора	1.8×10^3	1.04×10^3	2.67×10^{-3}		2.77×10^{-10}	7.05×10^{-4}
Анионы	NaSO ₄ ⁻	S ₂ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻	HSO ₃ ⁻	OH ⁻
кол.молей	5.07×10^{-3}	1.04×10^{-16}	1.0×10^{-12}	5.67×10^{-14}	2.45×10^{-2}	6.4×10^{-7}
мг/кг раствора	6.03×10^2	6.65×10^{-12}	1.13×10^{-7}	4.54×10^{-9}	2.35×10^3	1.09×10^{-2}
Катионы	Fe ²⁺		FeOH ⁺	Na ⁺		H ⁺
кол.молей	9.0×10^{-12}		1.1×10^{-13}	1.1×10^{-1}		1.0×10^{-8}
мг/кг раствор	5.0×10^{-7}		8.5×10^{-9}	2.5×10^3		1.1×10^{-5}

тверждено знаками термодинамических величин, таких как энергия Гиббса (*G*), энтальпии (*H*) и внутренней энергии (*U*), где они отрицательные, и с увеличением температуры раствора от 288 до 308 К величина *H*, *U* растет, а *G* уменьшается; ионная сила раствора (*I*) незначительно уменьшается (табл. 1). Энтропия (*S*) и теплоемкость (*C_p*) с увеличением температуры растет (от 3.77 до 4.05 мДж/К и 997.04 до 998.34 гДж, соответственно). Концентрационное распределение элементов в системе (при *P* = 0.1 МПа): Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции представлено в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что содержание элементов в 1 кг раствора составляет (мг): Fe – 900; Cl – 1820; Na – 2720; S – 947; H – 8.12; O – 2020. Количество железа и серы достаточно для образования осадка в виде сульфидов в растворе (FeS, FeS₂) за счет окислительно-восстановительных сред, обусловленный присутствием Cl, O и H. Концентрационное распределение: Fe, Na, S, H, O, Cl содержащих катионов и анионов представлено в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что в растворе содержание серосодержащих анионов (HS⁻, HSO₃⁻, HSO₄⁻, NaSO₄⁻, S₂²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻) значительное. Из них SO₄²⁻ содержится 2.35×10^3 мг в кг растворе. Возможность протекания реакции типа: H₂S + O₂ + H₂O = SO₄²⁻ + H⁺ наиболее вероятное. Результаты показали, что с ростом температуры от 288 до

308 К концентрация катионов и анионов остаются постоянными, т.е. влияние температуры не наблюдается. Напротив, концентрации отдельных молекул, в том числе газов: FeO, H₂, H₂S, HCl, HFeO₂, NaCl, NaOH с ростом температуры в водном растворе изменяются значительно (табл. 4).

С ростом температуры (288–308 К) количество FeO, HFeO₂ значительно увеличивается, а H₂S меняется от 2.56×10^{-4} мг/кг (288 К) до 6.32×10^{-4} мг/кг (308 К). Результаты, приведенные в табл. 4 подтверждают образование сульфида железа в процессе электрокоагуляции сероводородсодержащей сточной воды. В процессе электрокоагуляции в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O выделяется газовая фаза, состоящая из H₂, H₂S, O₂, паров воды и диоксида серы (табл. 4). Парциальное давление газов с ростом температуры повышается, например, для диоксида серы от 6.07×10^{-22} до 1.19×10^{-19} МПа, что и обуславливает связывание Na₂S в FeS, FeS₂. Таким образом, концентрационное распределение молекул и частиц в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O в процессе электрокоагуляции показали разложение Na₂S в водном растворе с образованием сероводорода (H₂S), и связывание Na₂S в виде FeS и FeS₂, затем в Fe(OH)₃ с выделением элементарной серы в среде кислорода и серной кислоты по реакции: H₂S + NaOCl → S⁰ + NaCl + H₂O, H₂S + 4NaOCl → H₂SO₄ + NaCl, где в дальнейшем серу можно направить на утилизацию.

Таблица 4. Концентрационное распределение отдельных молекул и газов в водном растворе системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции. $P = 0.1$ МПа

FeO					
Температура, К	288	293	298	303	308
кол.молей	3.84×10^{-17}	8.18×10^{-17}	1.72×10^{-16}	3.49×10^{-16}	6.82×10^{-16}
мг/кг раствора	2.76×10^{-12}	5.88×10^{-12}	1.24×10^{-11}	2.51×10^{-11}	4.90×10^{-11}
H ₂					
кол.молей	7.12×10^{-12}	9.92×10^{-12}	1.36×10^{-11}	1.85×10^{-11}	2.51×10^{-11}
мг/кг раствора	1.44×10^{-8}	2.00×10^{-8}	2.74×10^{-8}	3.72×10^{-8}	5.07×10^{-6}
H ₂ S					
кол.молей	7.51×10^{-9}	9.52×10^{-9}	1.19×10^{-8}	1.48×10^{-8}	1.86×10^{-8}
мг/кг раствора	2.56×10^{-4}	3.24×10^{-4}	4.04×10^{-4}	5.04×10^{-4}	6.32×10^{-4}
HCl					
кол.молей	8.46×10^{-11}	1.14×10^{-10}	1.54×10^{-10}	2.05×10^{-10}	2.68×10^{-10}
мг/кг раствора	3.08×10^{-6}	4.15×10^{-6}	5.01×10^{-6}	7.46×10^{-6}	9.77×10^{-6}
HFeO ₂					
кол.молей	3.91×10^{-18}	1.13×10^{-17}	3.15×10^{-17}	8.28×10^{-17}	2.05×10^{-16}
мг/кг раствора	3.47×10^{-13}	1.0×10^{-12}	2.80×10^{-12}	7.35×10^{-12}	1.82×10^{-11}
NaCl					
кол.молей	5.84×10^{-4}	5.96×10^{-4}	6.09×10^{-4}	6.23×10^{-4}	6.39×10^{-4}
мг/кг раствора	3.41×10^1	3.48×10^1	3.56×10^1	3.64×10^1	3.73×10^1
NaOH					
кол.молей	2.99×10^{-8}	3.06×10^{-8}	3.09×10^{-8}	3.13×10^{-8}	3.20×10^{-8}
мг/кг раствора	1.20×10^{-3}	1.22×10^{-3}	1.24×10^{-3}	1.25×10^{-3}	1.28×10^{-3}
FeS ₂ (s)					
кол.молей	–	2.24×10^{-2}	–	–	–
мг/кг раствора	–	100	–	–	–
H ₂					
Температура, К	288	293	298	303	308
Парциальное давление, МПа	8.52×10^{-9}	1.23×10^{-8}	–	–	–
H ₂ S					
Парциальное давление, МПа	5.70×10^{-8}	8.30×10^{-8}	1.18×10^{-7}	1.66×10^{-7}	2.30×10^{-7}
O ₂					
Парциальное давление, МПа	1.00×10^{-70}	1.04×10^{-69}	2.66×10^{-68}	6.10×10^{-67}	1.20×10^{-65}
H ₂ O					
Парциальное давление, МПа	1.42×10^{-2}	1.94×10^{-2}	2.63×10^{-2}	3.52×10^{-2}	4.67×10^{-2}
SO ₂					
Парциальное давление, МПа	6.07×10^{-22}	2.41×10^{-21}	9.31×10^{-21}	3.41×10^{-20}	1.10×10^{-19}

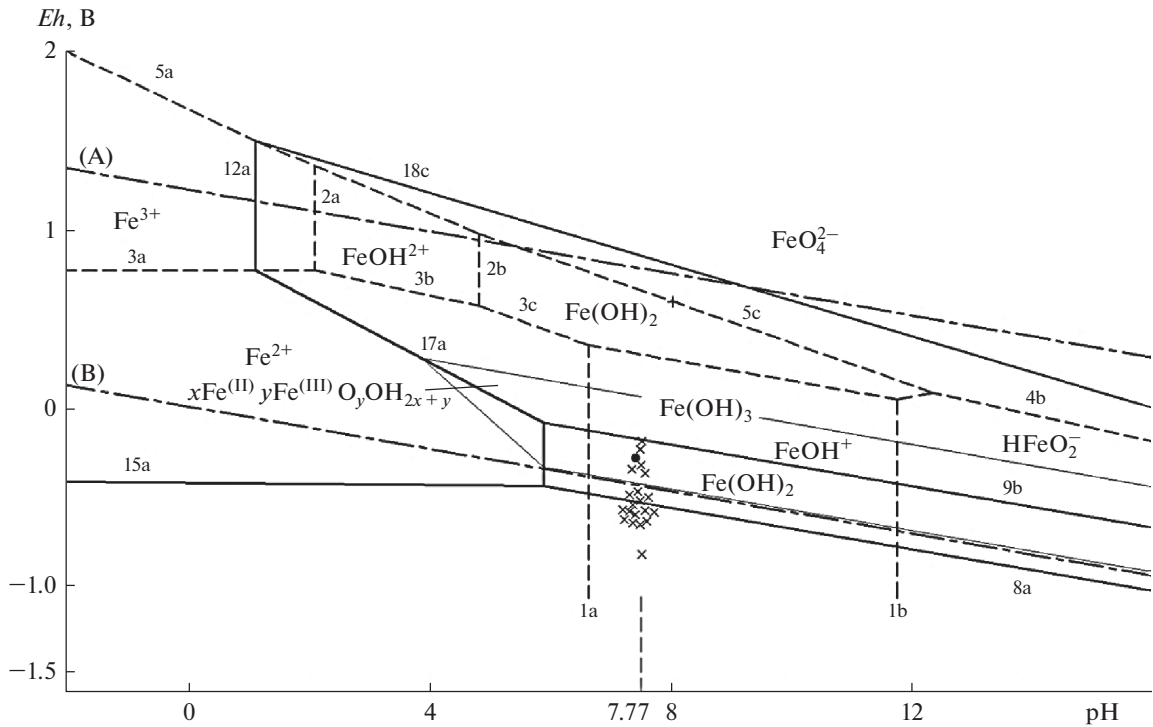


Рис. 3. Диаграмма системы Fe–H₂O при T = 298 K [9] (линии: сплошные – с участием твердых частиц Fe; пунктирные – растворенные формы Fe; пунктирные с точкой – вода А и В); крестик – результаты настоящей работы при T = 298 K, рН 7.77, кружок – по формуле $Eh = -0.0176 - 0.0272 \text{ рН}$.

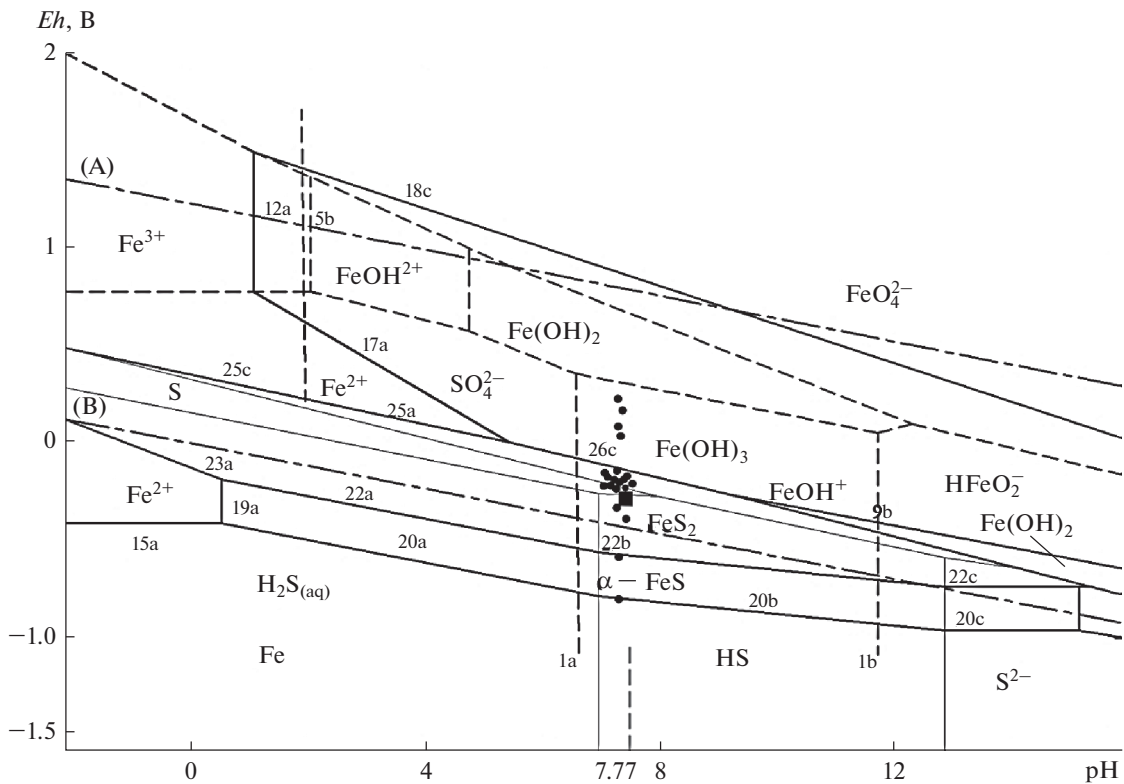


Рис. 4. Диаграмма системы Fe–H₂O–S при T = 298 K [9] (линии: сплошные – с участием твердых частиц Fe; тонкие сплошные – система S–H₂O; пунктирные – растворенные формы Fe; пунктирные с точкой – вода А и В); кружок – результаты настоящей работы при T = 298 K, рН 7.77, квадрат – по формуле $Eh = -0.0176 - 0.0272 \text{ рН}$.

Таблица 5. Система Fe–H₂O [9]. Расчет *Eh* при *T* = 298 К, pH 7.77, концентрации (мг/кг): Fe²⁺ = 5.0 × 10⁻⁷; FeOH⁺ = 8.5 × 10⁻⁹; H⁺ = 1.1 × 10⁻⁵; FeO = 1.24 × 10⁻¹¹; HFeO₂ = 2.8 × 10⁻¹²

№	Химическая реакция	Формула	<i>Eh</i> , В
6a	FeO + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Fe + H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.045 - 0.0591pH	-0.504
6b	Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → 3Fe + 4H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.086 - 0.0591pH	-0.545
6c	Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → 2Fe + 3H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.053 - 0.0591pH	-0.512
7a	Fe ₃ O ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 3FeO + H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.212 - 0.0591pH	-0.671
7b	Fe ₂ O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2FeO + H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.069 - 0.0591pH	-0.528
7c	3Fe ₂ O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2Fe ₃ O ₄ + H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.214 - 0.0591pH	-0.245
8a	Fe(OH) ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Fe + 2H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.063 - 0.0591pH	-0.522
8б	FeOOH + 3H ⁺ + 3e ⁻ → Fe + 2H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.052 - 0.0591pH	-0.511
8c	Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + 3e ⁻ → Fe + 3H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.051 - 0.0591pH	-0.408
9a	FeOOH + H ⁺ + e ⁻ → Fe(OH) ₂	<i>Eh</i> = -0.030 - 0.0591pH	-0.489
9b	Fe(OH) ₃ + H ⁺ + e ⁻ → Fe(OH) ₂ + H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.281 - 0.0591pH	-0.178
10a	3FeOOH + H ⁺ + e ⁻ → Fe ₃ O ₄ + 2H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.220 - 0.0591pH	-0.239
10b	3Fe(OH) ₃ + H ⁺ + e ⁻ → Fe ₃ O ₄ + 5H ₂ O	<i>Eh</i> = 1.155 - 0.0591pH	0.695
15b	FeOH ⁺ + H ⁺ + 2e ⁻ → Fe + H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.213 - 0.0296pH + 0.0296lg[FeOH ⁺]	-0.546
16a	Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 2e ⁻ → 3Fe ²⁺ + 4H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.880 - 0.2365pH - 0.0296lg[Fe ²⁺] ³	-0.715
16b	Fe ₃ O ₄ + 5H ⁺ + 2e ⁻ → 3FeOH ⁺ + H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.292 - 0.148pH - 0.0292lg[FeOH ⁺] ³	-0.551
16d	Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 2e ⁻ → 2Fe ²⁺ + 3H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.658 - 0.177pH - 0.0296lg([Fe ²⁺] ²)	-0.555
16e	Fe ₂ O ₃ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → 2FeOH ⁺ + H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.266 - 0.118pH - 0.0296lg[FeOH ⁺] ²	-0.444
17a	Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ + 3H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.972 - 0.177pH - 0.0591lg [Fe ²⁺]	-0.242
17b	Fe(OH) ₃ + 2H ⁺ + e ⁻ → FeOH ⁺ + 2H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.580 - 0.118pH - 0.0591lg[FeOH ⁺]	-0.130
17d	FeOOH + 3H ⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ + 2H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.660 - 0.177pH - 0.0591lg[Fe ²⁺]	-0.554
17e	FeOOH + 2H ⁺ + e ⁻ → FeOH ⁺ + H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.268 - 0.118pH - 0.0591lg[FeOH ⁺]	-0.442
*	Fe–NaCl–Na ₂ S–H ₂ SO ₄ –H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.0176 - 0.0272pH	-0.222

Таблица 6. Система Fe–H₂O–S [9]. Расчет *Eh* при *T* = 298 К, pH = 7.77, концентрации (мг/кг): H₂S_(aq) = 4.04 × 10⁻⁴; HS⁻ = 2.67 × 10⁻³; HSO₄⁻ = 7.05 × 10⁻⁴; SO₄²⁻ = 2.35 × 10³; Fe²⁺ = 5.0 × 10⁻⁷

№	Химическая реакция	Формула	<i>Eh</i> , В
20a	FeS + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Fe + H ₂ S	$Eh = -0.376 - 0.059pH - 0.0296 \lg [H_2S_{(aq)}]$	-0.791
20b	FeS + H ⁺ + 2e ⁻ → Fe + HS ⁻	$Eh = -0.583 - 0.0296pH - 0.0296 \lg [HS^-]$	0.386
21a	Fe ₃ O ₄ + 3H ₂ S + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 3FeS + 4H ₂ O	$Eh = 0.782 - 0.059pH + 0.0296 \lg [H_2S_{(aq)}]^3$	0.197
21b	Fe ₃ O ₄ + 3HS + 5H ⁺ + 2e ⁻ → 3FeS + 4H ₂ O	$Eh = 1.402 - 0.148pH + 0.0296 \lg [HS^-]^3$	0.164
22a	FeS ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → FeS + H ₂ S	$Eh = 0.165 - 0.059pH - 0.0296 \lg [H_2S_{(aq)}]$	-0.333
22b	FeS ₂ + H ⁺ + 2e ⁻ → FeS + HS ⁻	$Eh = -0.372 - 0.029pH - 0.0296 \lg [HS^-]$	-0.562
23a	FeS ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Fe ²⁺ + 2H ₂ S	$Eh = -0.133 - 0.118pH - 0.0296 \lg ([Fe^{2+}][H_2S_{(aq)}]^2)$	-0.349
24a	Fe ²⁺ + 2S + 2e ⁻ → FeS ₂	$Eh = 0.421 + 0.0296 \lg [Fe^{2+}]$	0.340
25a	Fe ²⁺ + 2SO ₄ ²⁻ + 16H ⁺ + 14e ⁻ → FeS ₂ + 8 H ₂ O	$Eh = 0.362 - 0.068 pH + 0.0042 \lg ([Fe^{2+}][SO_4^{2-}]^2)$	-0.161
25c	Fe ²⁺ + 2HSO ₄ ⁻ + 14H ⁺ + 14e ⁻ → FeS ₂ + 8 H ₂ O	$Eh = 0.345 - 0.059pH + 0.0042 \lg ([Fe^{2+}][HSO_4^-]^2)$	-0.136
25e	Fe(OH) ₂ + 2SO ₄ ²⁻ + 18H ⁺ + 14e ⁻ → FeS ₂ + 10H ₂ O	$Eh = 0.412 - 0.076pH + 0.0042 \lg [SO_4^{2-}]^2$	-0.190
25f	Fe(OH) ₂ + 2HSO ₄ ⁻ + 16H ⁺ + 14e ⁻ → FeS ₂ + 10H ₂ O	$Eh = 0.395 - 0.068pH + 0.0042 \lg [HSO_4^-]^2$	-0.145
26a	Fe ₃ O ₄ + 6HSO ₄ ⁻ + 50H ⁺ + 44e ⁻ → 3FeS ₂ + 28H ₂ O	$Eh = 0.386 - 0.075pH + 0.0013 \lg [SO_4^{2-}]^6$	-0.185
26b	Fe ₃ O ₄ + 6SO ₄ ²⁻ + 56H ⁺ + 44e ⁻ → 3FeS ₂ + 28H ₂ O	$Eh = 0.370 - 0.067 pH + 0.0013 \lg [HSO_4^-]^6$	-0.161
26c	Fe(OH) ₃ + 2SO ₄ ²⁻ + 19H ⁺ + 15e ⁻ → FeS ₂ + 11H ₂ O	$Eh = 0.403 - 0.075 pH + 0.0039 \lg [SO_4^{2-}]^2$	-0.168
26d	Fe(OH) ₃ + HSO ₄ ⁻ + 17H ⁺ + 15e ⁻ → FeS ₂ + 11H ₂ O	$Eh = 0.387 - 0.067 pH + 0.0039 \lg ([HSO_4^-]^2)$	-0.144
26e	Fe ₂ O ₃ + 4SO ₄ ²⁻ + 38H ⁺ + 30e ⁻ → FeS ₂ + 19H ₂ O	$Eh = 0.383 - 0.075 pH + 0.0020 \lg [SO_4^{2-}]^4$	-0.188
26f	Fe ₃ O ₄ + 4HSO ₄ ⁻ + 34H ⁺ + 30e ⁻ → 2FeS ₂ + 19H ₂ O	$Eh = 0.367 - 0.067 pH + 0.0020 \lg [HSO_4^-]^4$	-0.164
26g	FeOOH + 2SO ₄ ²⁻ + 19H ⁺ + 15e ⁻ → FeS ₂ + 10H ₂ O	$Eh = 0.382 - 0.075 pH + 0.0039 \lg [SO_4^{2-}]^2$	-0.189
26h	FeOOH + 2HSO ₄ ⁻ + 17H ⁺ + 15e ⁻ → FeS ₂ + 10H ₂ O	$Eh = 0.367 - 0.067pH + 0.0039 \lg [HSO_4^-]^2$	-0.164
*	Fe–NaCl–Na ₂ S–H ₂ SO ₄ –H ₂ O	$Eh = -0.0176 - 0.0272pH$	-0.222

(*) Расчетная формула, полученная в настоящей работе.

Результаты проведенных исследований позволяют прогнозировать концентрационное распределение катионов и анионов, отдельных молекул и твердых частиц образующиеся в процессе электрокоагуляции сложной системы, включающие серусодержащих веществ типа: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O. Установлено, что оптимальной концентрацией серной кислоты, которая поддерживает водородный показатель раствора в пределах pH 7.77, является 0.081 н, т.е. 3.99 г в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O.

Концентрации частиц и молекул (мг/кг): Fe²⁺ = 5.0 × 10⁻⁷; FeOH⁺ = 8.5 × 10⁻⁹; H⁺ = 1.1 × 10⁻⁵;

FeO = 1.24 × 10⁻¹¹; HFeO₂ = 2.8 × 10⁻¹²; H₂S_(aq) = 4.04 × 10⁻⁴; HS⁻ = 2.67 × 10⁻³; HSO₄⁻ = 7.05 × 10⁻⁴; SO₄²⁻ = 2.35 × 10³ полученные в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при T = 298 К, pH 7.77 в дальнейшем использованы для расчета и сравнения окислительного-восстановительного потенциала (*Eh*, В) системы Fe–H₂O (табл. 5) и Fe–H₂O–S (табл. 6) по диаграмме *Eh*–pH [9]. Здесь следует отметить, что в табл. 5 и 6 приведены номера расчетов (6а–26h), уравнение химических реакций и формулы в соответствии с данными работы Биерната и Робинса [9]. В процессах сравнения: в формулы 6а–26h [9] поставлены значения:

Fe^{2+} ; FeOH^+ ; H^+ ; FeO ; HFeO_2 ; $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$; HS^- ; HSO_4^- ; SO_4^{2-} ; Fe^{2+} полученные в настоящей работе и вычислены значение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) при $T = 298$ К, pH 7.77 с последующим нанесением их на диаграмму Eh –pH (рис. 3 и 4).

Результаты представленные в табл. 5 и 6 свидетельствуют о протекании сложных окислительно-восстановительных реакций в системе $\text{Fe}–\text{NaCl}–\text{Na}_2\text{S}–\text{H}_2\text{SO}_4–\text{H}_2\text{O}$ с образованием сульфидов железа.

Таким образом, результаты исследований системы: $\text{Fe}–\text{NaCl}–\text{Na}_2\text{S}–\text{H}_2\text{SO}_4–\text{H}_2\text{O}$ методом минимизации свободной энергии Гиббса и полученные концентрационные распределения молекул и частиц (мг/кг): $\text{Fe}^{2+} = 5.0 \times 10^{-7}$; $\text{FeOH}^+ = 8.5 \times 10^{-9}$; $\text{H}^+ = 1.1 \times 10^{-5}$; $\text{FeO} = 1.24 \times 10^{-11}$; $\text{HFeO}_2 = 2.8 \times 10^{-12}$; $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = 4.04 \times 10^{-4}$; $\text{HS}^- = 2.67 \times 10^{-3}$; $\text{HSO}_4^- = 7.05 \times 10^{-4}$; $\text{SO}_4^{2-} = 2.35 \times 10^3$ и рассчитанные на их основе Eh и pH (табл. 5 и 6) согласуются с литературными данными, в частности работы [8, 9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс электрокоагуляции в многокомпонентной модельной системе: $\text{Fe}–\text{NaCl}–\text{Na}_2\text{S}–\text{H}_2\text{SO}_4–\text{H}_2\text{O}$ протекает сложным концентрационным распределением железа и серосодержащих молекул и частиц в растворе: Fe^{2+} , FeOH^+ , H^+ , FeO , HFeO_2 , H_2S , HS^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , соответственно с увеличением температуры раствора величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh) растет от -0.238 до -0.221 В. При этом среда реакции восстановительная ($Eh < 0$), и возможно образование сульфидов железа типа FeS и FeS_2 , которые могут перейти в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с образованием элементарной серы в среде кислорода и серной кислоты, что и позволило утилизировать серы из сточной воды. Подчеркнуто, что термодинамическое моделирование при минимизации энергии Гиббса, позволило определить распределение молекул и ионов в растворе, и тем самым исключено использование в аналитических целях метода ионной хроматографии в процессе электрокоагуляции.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_p	теплоемкость, Дж/К
Eh	окислительно-восстановительный потенциал, В
G	энергия Гиббса, Дж
H	энтальпия, Дж/кг
I	ионная сила раствора

M	масса, кг
P	давление, Па
pH	водородный показатель раствора
R_e	эффективность удаления сульфид иона, %
r^2	величина достоверности аппроксимации
S	энтропия, Дж/К
T	температура, К
TDS	общее количество растворенных веществ в растворе, мг/кг
U	внутренняя энергия, Дж
V	объем, м ³
ρ	плотность, кг/м ³

ИНДЕКСЫ

o	начальное время
aq	водный раствор
calc	расчет
exp	эксперимент

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin H.W., Kustermans C., Vaiopoulou E., PrevotEAU A., Rabaey Yuan K., Pikaar I. Electrochemical oxidation of iron and alkalinity generation for efficient sulfide control in sewers // Water Res. 2017. V. 118. P. 114.
2. Murugananthan M., Raju G.B., Prabhakar S. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electrocoagulation // J. Hazard. Mater. 2004. V. 109. № 1–3. P. 37.
3. Pikaar I., Rozendal R.A., Yuan Z., Keller J., Rabaey K. Electrochemical sulfide removal from synthetic and real domestic wastewater at high current densities // Water Res. 2011. V. 45. № 6. P. 2281.
4. Omwene P.I., Celen M., Oncel M.S., Kobya M. Arsenic removal from naturally arsenic contaminated ground water by packed-bed electrocoagulator using Al and Fe scrap anodes // Process Saf. Environ. Prot. 2019. V. 121. P. 20.
5. Фесенко Л.Н., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И. Методы удаления сероводорода из производственных сточных вод и пути их развития // Вода Magazine. 2016. Т. 102. № 2. С. 22.
6. Фесенко Л.Н. Очистка воды от сероводорода с использованием электрохимических процессов. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2001.
7. Meshalkin V.P. Current Theoretical and Applied Research on Energy- and Resource-Saving Highly Reliable Chemical Process Systems Engineering // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 4. P. 563. [Meshalkin V.P. Актуальные теоретические и прикладные исследования по инжинирингу энергоресурсосберегающих высоконадежных химико-технологических систем // Теор. осн. хим. технол. 2021. Т. 55. № 4. С. 399]
8. Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals, and equilibria. New York: Harper & Row, 1965.

9. *Biernat R.J., Robins R.G.* High-temperature potential/pH diagrams for the iron-water and iron-water-sulphur systems // *Electrochim. Acta.* 1972. V. 17. № 7. P. 1261.
10. *Wilhelm E., Battino R.* Enthalpy and Internal Energy: Liquids, Solutions and Vapours / Eds. Wilhelm E., Letcher T.M. Royal Society of Chemistry, 2017.
11. *Чудненко К.В.* Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. – Иркутск: Инст. геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, 2007.
12. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / Под ред. Шарапова В.Н. Новосибирск: Академ. Изд. Гео, 2010
13. *Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А.* Физико-химическое моделирование минеральных систем: монография. Москва: Юрайт, 2018.
14. *Musov O., Savchenko M., Levchuk I., Frolova L.* Thermodynamic modeling of oxygen dissolution in water // *Proc. of ONPU.* 2022. V. 65. № 1. P. 90.
15. *Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *J. Natl. Chem. Lab. Ind.* 1988. V. 305. P. 27.
16. *Thermodderm.* Thermochemical and Mineralogical Tables for Geochemical Modeling. Available online: <https://thermodderm.brgm.fr> (accessed on 1 July 2020).
17. *Palyanova G.A., Chudnenko K.V., Zhuravkova T.V.* Thermodynamic properties of solid solutions in the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ system // *Thermochim. Acta.* 2014. V. 575. P 90.
18. *Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zakhodyaev Yu.A., Voshkin A.A.* Liquid–Liquid Equilibrium And Extraction Capacity of the PPG 425– NaNO_3 – H_2O System // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 4. P.417. [*Зиновьева И.В., Кожевникова А.В., Милевский Н.А., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.* Равновесие жидкость–жидкость и экстракционная способность системы ППГ425– NaNO_3 – H_2O // *Теор. осн. хим. технол.* 2022. Т. 56. № 4. С. 410]
19. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 21st Edition / Eds. Eaton A.D., Clesceri L.S., Rice E.W., Greenberg A.E., Franson M.A.H. Washington DC: Amer. Public. Health Assn. 2005.
20. *Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinski V.A.* The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling // *Am. J. Sci.* 2002. V. 302. № 4. P. 281.
21. *Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A.* Modeling chemical mass transfer in geochemical processes; thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // *Am. J. Sci.* 1997. V. 297. № 8. P. 767.
22. *Kulov N.N., Ochkin A.V.* Method for Calculating the Density of Mixed Solutions of Strong Electrolytes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 6. P. 1223. [*Кулов Н.Н., Очкин А.В.* Метод расчета плотности смешанных растворов сильных электролитов // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. № 6. С. 714]
23. *Ochkin A.V., Kulov N.N.* Comparison of the Molar Volumes of Some Electrolytes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 5. P. 644. [*Очкин А.В., Кулов Н.Н.* Сравнение мольных объемов некоторых электролитов // *Теор. осн. хим. технол.* 2022. Т. 56. № 5. С. 512].
24. *Sambaeva D., Izakov J., Maymekov T., Kemelov K., Shaykieva N., Ukeleeva A., Maymekov Z.* The Impact of road salts on groundwater and estimation of the chlorine ions by hydrogen index // *Pol. J. Environ. Stud.* 2022. V. 31. № 2. P. 1327.