ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТОДОМ ЖФО НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Е.Э. Дмитриева, В.Г. Добржанский, В.А. Авраменко, С.И. Шматко

Исследования кинетики разложения простейших карбоновых кислот (щавелевая, янтарная, акриловая), нефтепродуктов, комплексов ЭДТА с кобальтом методом жидкофазного окисления (ЖФО). На основе полученных экспериментальных данных построены кинетические зависимости процессов окисления органических веществ. Определены константы скорости и энергии активации процессов окисления.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение водных объектов вносит немалый вклад в ухудшение общей экологической обстановки, поэтому переработка и утилизация сточных вод являются одними из глобальных проблем человечества. В состав сточных вод входят вещества, как органические, так и неорганические, снижающие репродуктивную, регенеративную и другие функции живого. Интенсивный рост общего мирового объема промышленной продукции и связанный с ним рост энергетики предопределяют углубление проблем по защите от загрязнений.

К числу основных источников загрязнения окружающей среды химическими соединениями относятся стоки химических производств, содержащие разнообразные неорганические и органические растворимые соединения (пластмассы, металлы, радиоактивные отходы и нефтепродукты), бытовые сточные воды, жидкие радиоактивные отходы, а также химические средства защиты растений.

Сточные воды промышленного происхождения влияют в основном за счет загрязнения нефтепродуктами, тяжелыми металлами, токсичными химическими соединениями и, в меньшей мере, синтетическими поверхностно-активными веществами (СПАВ). Бытовые сточные воды - за счет выноса, СПАВ, фекалий и продуктов их разложения, а также заражения патогенными микроорганизмами.

В результате судоходства и сброса отходов в море около 600 тысяч тонн нефти ежегодно попадает в океаны. Экстремальными в экологическом плане представляются суда, ведущие промысел в течение многомесячных рейсов без заходов в порт. Работа их силовых и вспомогательных механизмов непременно сопровождается появлением отходов жидких судовых топлив и отработанных масел. Одно из лидирующих мест в глобальном процессе загрязнения нефтепродуктами среды обитания занимают дальневосточные территории российской федерации.

Особую область занимают стоки от химической очистки аппаратов ядерной энергетики. Некоторые АЭС имеют большие проблемы, не связанные непосредственно с производством электроэнергии, а со сложностью обезвреживания технологических слабоактивных жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и отсутствия достаточных емкостей для их захоронения. Решение задачи очистки с помощью высокотехнологичных комплексных методов, в состав которых входит и ЖФО, позволит поднять конкурентоспособность АЭС.

Для переработки и утилизации сточных вод существует достаточно много химических и физико-химических методов (например, флотация, адсорбция, сжигание и т.д.). Практически каждый из известных способов очистки или обезвреживания любых видов отходов в большей или меньшей степени связан с образованием осадков и шлаков, вторичных стоков и других загрязнений, которые требуют дальнейшей переработки. Поэтому перспективно использовать схему очистки сточных вод, позволяющую свести до минимума образование вторичных отходов и безвозвратных потерь.

Наиболее эффективными являются термические методы. Одним из наиболее перспективных и экономически эффективных из термических методов очистки считается способ утилизации органических веществ окислением веществ в водном растворе или «мокрое сжигание», называемое также «жидкофазное окисление» (ЖФО). Этот термин менее удачен, поскольку включает также процессы окисления жидкого вещества без присутствия воды (например, окисление парафинов в расплавленном состоянии). В ходе “мокрого сжигания” при достаточном содер-

жании органики в сточной воде процесс сопровождается значительным выделением теплоты, поэтому в ряде случаев настолько интенсивным, что нет необходимости в дополнительном нагреве. Например, при температуре процесса 250 °С и рекуперативном возврате теплоты в процесс не требуется дополнительного догрева воды при содержании в ней нефтепродуктов 5 г/л. То есть отпадает необходимость в предварительной очистке сильно загрязненных нефтепродуктами сточных вод, нефтепродукты которых можно использовать для поддержания процесса сжигания других загрязняющих раствор веществ.

Метод ЖФО заключается в окислении кислородом воздуха в воде органических и элементоорганических соединений при 150…350 °С и давлении 2 -28 МПа. Он может быть успешно использован для решения конкретных задач по обезвреживанию жидких стоков с самой разнообразной органической компонентой: это фенолы и пестициды, полиэтиленгликоль, уксусная кислота, ацетонитрил, анилин, хиноны, растительные масла, n-аминофенолы, хлорфенолы, сточные воды нефтеперерабатывающих заводов, донные сливы нефтяных танкеров, содержащих тяжелые углеводороды, избыточный активный ил.

Явным преимуществом метода «мокрого сжигания» является то, что процесс окисления происходит при относительно мягких условиях, невозможно воспламенение органики в таких условиях, процесс заканчивается удовлетворительно быстро. Процесс окисления в обоих случаях идет по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением. При невысоких температурах первичным продуктом окисления органических веществ в водном растворе являются перекисные соединения, которые затем через ряд промежуточные соединения переходят в конечные продукты реакции. В зависимости от условий процесса (температуры, давления, концентрации примесей, количества окислителей и времени взаимодействия) органические примеси окисляются либо полностью до CO_2, H_2O и N_2, либо до промежуточных кислородсодержащих соединений в основном карбоновых кислот (щавелевая, уксусная и муравьиная кислоты).

Настоящее исследование посвящено изучению кинетики ЖФО для применения этого метода в очистке сточных вод, содержащих различные органические загрязнители.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на разработанной нами экспериментальной установке, в которой за счет усовершенствованной конструкции установки удалось достичь следующих преимуществ: большой удельной площади поверхности раздела пробы и окислителя; проходит быстрая и равномерная доставка кислорода по всему объему пробы за счет тонкого слоя жидкости (3 мм); большая достоверность при расчетах кинетических параметров за счет быстрого нагрева пробы; возможность следить за степенью окисления по изменению общего давления в реакторе.

При подготовке к работе реактор устанавливают горизонтально с погрешностью 1 мм/м. после сборки установки реактор и клапана проверяют на герметичность по снижению давления; в него подается кислород под давлением 10 МПа, закрывается клапан подачи и установка выдерживается не менее 2-х часов. Удовлетворительной плотностью соединений и клапанов считается снижение давления не более 1 % в час. Перед каждым экспериментом реактор трижды промывается дистиллятом и продувается газом для осушки.

Когда установка готова к работе, шприцем отбираем 30 мл пробы и заливаем взятый объем в приемную камеру. Затем плотно закрываем клапаны для выпуска конечных продуктов. Из баллона подаем кислород, контролируя давление по манометру. После того, как давление достигнет определенного значения, подачу кислорода прекращают, закрутив вентиль баллона с кислородом. Затем включают силовой трансформатор, за счет которого происходит нагрев системы до определенной температуры. Температуру контролируют при помощи терморегулятора. После того, как температура достигла определенного значения, силовой трансформатор выключают и засекают необходимое время прохождения окисления. После окончания заданного времени осторожно открывают клапаны для выпуска газа и пробы. Проба собирается в колбу, а затем анализируется

Необходимый избыток кислорода задается из условия 10 кратного превышения и определяется начальным значением хпк (по бихроматному методу) пробы. После пересчёта необходимого количества кислорода в реакторе создаётся необходимое начальное давление. Проба выдерживается при заданной температуре в течение 7, 15, 30, 60 и 120 мин. При возможности исключаются некоторые промежуточные выдержки.

Полученные в результате экспериментов пробы анализировались на содержание органического вещества при помощи метода ХПК (химическое потребление кислорода). ХПК определяется на приборе «Экотест» бихроматным методом (далее ХПК без индекса) непосредственно в лаборатории.

Наличие растворенных металлов в пробе после окисления определяется атомно-абсорбционным методом. При необходимости используется стандартная методика кислотно-основного титрования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано окисление при жидкофазном окислении наиболее трудно окисляемых промежуточных продуктов - карбоновых кислот, на примере щавелевой, акриловой янтарной кислот. Для этих соединений определены константы скорости и энергии активации.

В таблице 1 приведены результаты окисления некоторых карбоновых кислот.

Таблица 1

Условия эксперимента				
Вещество	Po_2, МПа	Т, К	k, мин$^{-1}$	E_a, кДж/моль
Щавелевая кислота	5	513	0,113	-
Акриловая кислота	5	473	0,0072	43
	5	523	0,0109	
	5	573	0,0484	
Янтарная кислота	5	523	0,0107	124
	5	543	0,0366	

Найдено что процесс окисления подчиняется зависимости реакции первого порядка. Кислота, содержащая двойные связи окисляется легче, чем насыщенная карбоновая кислота. Возможно, это происходит из-за облегчения разрыва более поляризованной связи. В дальнейшем были проведены исследования разложения эмульсии нефтепродуктов в воде при разных температурах – это малоизученная область исследований ЖФО.

В качестве представительного вещества для исследования сгорания нефтепродуктов в водном растворе использовался соляр (фракция 240…400 °С). Из-за низкой растворимости нефтепродуктов, для исследования разложения при ЖФО была приготовлена их эмульсия в дистиллированной воде с концентрацией 200 мг/л. Реакции проводились при различных температурах и парциальных давлениях кислорода.

Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2

Условия эксперимента				
Вещество	Po_2, МПа	Т, К	k, мин$^{-1}$	E_a, кДж/моль
нефте-продукты	5	573	0,0241	-
нефте-продукты	1	423	0,0094	11
	1	473	0,0115	
	1	523	0,0172	

Первые эксперименты были проведены при 573 К (300 °С) и парциальном давлении кислорода 5 МПа, как и в случае карбоновых кислот. Нефтепродукты при этих условиях окисляются при 50-тикратном избытке кислорода за 120 минут на 94 %.

Дальнейшие эксперименты были проведены при снижении парциального давления кислорода до 1 МПа, а, следовательно, уменьшились его концентрации в воде и значение константы скорости также снижается. Все реакции окисления нефтепродуктов можно описать зависимостью первого порядка. Катализаторы существенно ускоряют реакцию окисления органических веществ, поэтому были проведены эксперименты каталитического жидкофазного окисления нефтепродуктов. Для исследования катализа ЖФО нефтепродуктов были взяты платина, и медь в виде проволоки, никель в виде фольги. Катализаторы вставлялась по всей длине реактора.

Результаты эксперимента приведены в таблице 3.

По полученным данным можно сделать вывод, что медный катализатор наиболее активен для окисления нефтепродуктов и константа скорости катализируемой реакции в два раза выше константы скорости реакции без катализатора.

Таблица 3

Для эмульсии нефтепродуктов				
Po_2, МПа	катализатор	Т, К	k, мин$^{-1}$	E_a, кДж/моль
1	нет	523	0,0172	11
1	медь	523	0,0349	-
1	платина	523	0,0229	5
		473	0,0201	
1	никель	523	0,006	-

Никель не только не только не ускоряет реакцию, но и замедляет ее. Константа скорости никеля в три раза меньше константы скорости реакции без катализатора. Это возможно обусловлено тем, что никель в реакции окисления нефтепродуктов в меньшей

степени способствует образованию гидроперекиси, а в большей реакциям гидрирования.

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) АЭС в виде кубовых остатков представляют собой солевые растворы высокой концентрации, загрязненные продуктами деления, радионуклидами коррозионного происхождения, а также различными веществами, используемыми для поддержания водно-химического режима и дезактивации оборудования. Традиционными методами переработки кубовых остатков являются глубокое упаривание, цементирование и битумирование. Эти методы позволяют перевести ЖРО в инертную форму, пригодную для захоронения, но не дают значительного сокращения объема конечного радиоактивного продукта.

Радиоактивные вещества в растворах кубовых остатков находятся в виде простых и комплексных ионов, нейтральных молекул и коллоидных частиц. Основными радионуклидами в кубовых остатках являются $^{134,\ 137}$Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn. Для изотопов цезия характерна ионная форма нахождения. Радионуклиды кобальта и марганца в кубовых остатках находятся в форме комплексов с соединениями, которые широко используются для дезактивации оборудования. На АЭС наиболее часто такими веществами являются этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА) и щавелевая кислота. Нахождение кобальта и марганца в комплексной, а потому в несорбируемой форме, определяет необходимость разрушения комплексов для решения проблемы выделения этих радионуклидов из растворов, т.е. требуется практически полное окисление ЭДТА. Такой избыток окислителя легко создать при использовании ЖФО. Постановочные исследования были проведены на модельном растворе, близком к реальному по содержанию ЭДТА. Раствор имел состав: 0,02N ЭДТА+ $CoCl_2$ (избыточно) + NaOH (4г/л).

Кобальт добавлялся в раствор с избытком для полного связывания ЭДТА, затем раствор отстаивался до оседания выпавшего после подщелачивания до pH = 12 кобальта и фильтровался. Эксперименты проводились при T = 523 K, начальном давлении кислорода P_{O2}=1МПа, обеспечивающее исходный коэффициент избытка окислителя α = 10. Общее солесодержание раствора 230 г/л.

В связи со сложностью определения ХПК для ЭДТА (из-за комплексообразования в окисляющем растворе), степень его разложения определялась обратным титрованием по кобальту.

Результаты окисления растворов ЭДТА + Co на медном катализаторе приведены в таблице 4.

Таблица 4

Модельный раствор ЭДТА + бораты, + Fe + ^{57}Co, pH = 12	
250 °C	K = 0,2639 мин$^{-1}$; при выдержке 18 мин достигнуто снижение относительной концентрации до $C\tau$ = 0,86 %.
Реальный раствор ЭДТА + бораты; + Fe + ^{60}Co, pH = 12	
250 °C	k = 2,8134 мин$^{-1}$; при выдержке 1 мин достигнуто снижение относительной концентрации до $C\tau$ = 6 %. Был местный перегрев реактора до 600 °C
300 °C	k = 1,402698 мин$^{-1}$; при выдержке 1,6 мин; достигнуто снижение относительной концентрации до значений $C\tau$ = 10,6 %.

Судя по полученным результатам, метод ЖФО позволяет достаточно полно разрушить комплексон ЭДТА и решить задачу очистки стоков. Однако требуются еще исследования для возможности промышленного использования. Обращает на себя внимание тот факт, что добавление в модельный раствор борной кислоты значительно снижает константу скорости. При повторном проведении эксперимента константа скорости окисления значительно снижается: с 0,0135 до 0,0065. Это говорит об «отравлении» катализатора вероятно за счет выпадающего на его поверхность Co(III), выходящего в раствор после распада комплекса ЭДТА - Co(III). Следует отметить значительные коррозионные повреждения внутренней поверхности реактора и катализатора.

Результаты очистки кубовых остатков АЭС от радионуклидов Co-60 в проточной установке ЖФО при использовании медного катализатора приведены на рис 1.

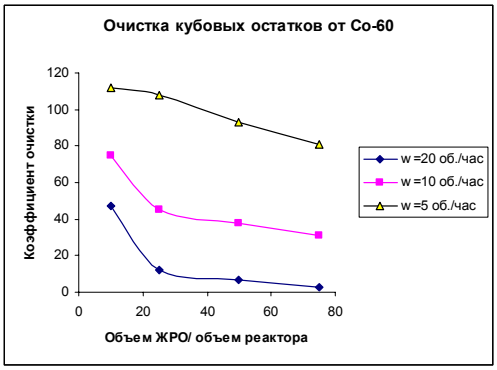

Рисунок 1

Видно, что снижение эффективности катализатора становится значительно менее выражено при уменьшении скорости потока в реакторе, что вероятно связано с пористой структурой отложений на катализаторе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было изучено окисление карбоновых кислот, нефтепродуктов и комплексов ЭДТА при различных условиях эксперимента.

При сравнении результатов исследования можно заметить, что карбоновые кислоты действительно самые трудноокисляемые вещества. Получено что на окисление нефтепродуктов оказывает значительное влияние количество кислорода и температура. При введении различных катализаторов, наилучшим из них оказалась медь. Для всех исследованных веществ кинетика реакции соответствовала зависимости первого порядка.

Метод ЖФО позволяет достаточно полно разрушить комплексов ЭДТА- Со и может быть применен для очистки кубовых остатков АЭС от радионуклидов.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ГРЕЧИХИ НА ЗАГРЯЗНЕННОЙ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ СРЕДЕ

С.В. Рейзвих, А.Л. Верещагин

Исследовано влияние стимуляторов роста: хитозана, гуминовых и фульвиновых кислот на ростовые характеристики гречихи сорта Наташа, выращенной на грунте, искусственно загрязненном нитратами свинца и кадмия. Выявлена способность стимуляторов роста снижать фитотоксическое действие этих тяжелых металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы (ТМ) относятся к числу наиболее распространенных и опасных для биоты загрязнителей окружающей среды. Известно, что растительные организмы чувствительны к состоянию окружающей среды и активно реагируют на ее изменение. Уровень ТМ, токсичный для разных видов и сортов культурных растений, существенно различается. Особенно существенны токсические эффекты ТМ на культурные растения, поскольку вблизи крупных городов приходится культивировать растения в условиях загрязнения, а самоочищение почв практически не происходит или скорость его чрезвычайно низка. Это диктует необходимость изучения путей поступления ТМ в почву и растения, роли каждого элемента и их взаимодействия в растительном организме, исследования ответных реакций растений различных видов на действие ТМ, а также изучение путей смягчения “металлического пресса”. [1]

Свинец и кадмий распространены практически повсеместно. Они высокотоксичны – отнесены к 1-му классу опасности.

Кадмий является одним из наиболее приоритетных элементов-токсикантов. Ионы кадмия обладают большой подвижностью в почвах, легко транслоцируются в растения. [2]

Массовая доля кадмия в почвах варьируется в широких пределах. Среднее содержание кадмия в почвах находится в диапазоне от 0,07 до 1,1 мг/кг, при этом фоновые уровни кадмия в почвах не превосходят 0,5 мг/кг, более высокие значения свидетельствуют об антропогенном вкладе в содержание кадмия в верхнем слое почвы. [2]

ПДК кадмия для почв, по Kloke оценивается в 3 мг/кг. [2] А.И. Обухов и Л.И. Ефремова предлагают ПДК кадмия 1 – 10 мг/кг, в зависимости от уровня загрязнения почв. [3]

Кадмий не является физиологически важным элементом для растений, которые, однако, легко его поглощают. В растениях кадмий подавляет образование хлорофилла,