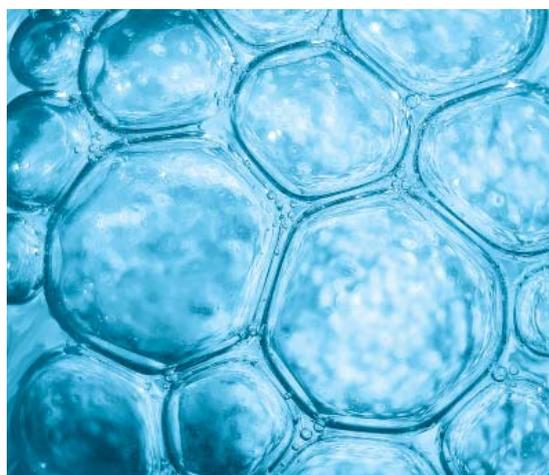


ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛ**Я** ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД,

содержащих органические комплексообразователи и радионуклиды

Рассмотрены возможности использования метода предварительной очистки жидких радиоактивных отходов от растворенных в воде органических комплексообразователей в электротермохимическом реакторе, действие которого основано на физико-химических процессах, сопровождающих протекание электрического тока через границу раздела фаз, приводящих к химическому превращению опасных соединений в безвредные газы и воду.



Введение

Достаточно давно в отечественной и зарубежной электротермии используют химические реакторы, работа которых основана на физико-химических процессах, сопровождающих протекание электрического тока через границу раздела фаз твердое-жидкое, приводящие к химическому превращению отдельных компонентов проводящей среды. В таких реакторах обычно электроды (катод и анод) пространственно разделены друг от друга прослойкой раствора или расплава электролита. Абсолютное большинство реализуемых на практике электрохимических процессов осуществляются на постоянном токе.

На наш взгляд, не меньший интерес вызывают гетерогенные системы, представляющие собой плотноупакованные слои твердых дисперсных полупроводниковых материалов, погруженных в раствор или расплав электролита. Такие системы, в отличие от классических электрохимических систем, характеризуются наличием большого числа твердых частиц, имеющих тесный контакт друг с другом. Протекание электрического тока в таких системах возможно как через непосредственный контакт твердых поверхностей,

И.А. Гонтар*,
аспирант кафедры
электротермических
и плазмохимических
производств,
ГОУ ВПО Санкт-
Петербургский
государственный
технологический
институт (технический
университет)
(СПбГТИ (ТУ))

К.Б. Козлов,
кандидат технических
наук, доцент кафедры
электротермических
и плазмохимических
производств,
ГОУ ВПО Санкт-
Петербургский
государственный
технологический
институт (технический
университет)

так и от частицы к частице через прослойки жидкой фазы. Тем самым, каждая частица в такой системе может рассматриваться как отдельный электрод. В соответствующих областях химической технологии считается, что процессы, протекающие в таких системах, являются исключительно химическими и инициируются выделением тепла [1]. Возможность прямого преобразования электрической энергии в химическую не рассматривается, что является не вполне корректным. Фактически, электрохимические процессы, протекающие на границах раздела фаз в плотноупакованных матричных гетерогенных средах, являются на данный момент практически не изученными. Весьма незначительное число литературных источников посвящено электрохимическим процессам на переменном токе [2].

На кафедре технологии электротермических и плазмохимических производств СПбГТИ

* Адрес для корреспонденции: ba_lavrov@mail.ru

(ТУ) на протяжении более 10 лет проводятся исследования моделей данных гетерогенных систем. При этом в качестве плотноупакованного твердого материала используются углеродистые материалы различных фракций (антрацит, кокс, древесный уголь, шунгит), а в качестве электропроводной жидкости выступают водные растворы неорганических и органических электролитов.

В процессе исследования подобных модельных систем был получен ряд интересных результатов, имеющих, на наш взгляд, не только научное, но и прикладное значение.

В частности, было показано, что пропускание переменного электрического тока через гетерогенную среду оказывает непосредственное воздействие на интенсивность идущих в ней химических процессов, при этом интенсифицируются реакции, развитие которых затруднено вследствие кинетических ограничений, либо активизируются процессы, протекание которых требует значительно более высоких температур [3-6].

Установлено, что при превышении определенного порогового значения разности потенциалов между отдельными частицами твердой фазы наблюдается интенсивное разложение растворенных в воде неорганических солей (нитрита аммония, нитрата аммония), а также органических соединений (уксусной кислоты, щавелевой кислоты, трилона Б, поверхностно-активных веществ) с образованием газообразных продуктов. При разложении неорганических солей скорость реакции в десятки раз превышает интенсивность процесса термического разложения при той же температуре (до 85 °С) за счет внешнего нагрева гетерогенной среды, либо за счет пропускания переменного тока через гомогенный раствор той же

Б.А. Лавров,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электротермических и плазмохимических производств, ГОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

концентрации. В случае органических соединений, их термическое разложение в водных растворах при столь низких температурах принципиально невозможно [3-6].

Обзор литературных данных показывает, что известен целый ряд явлений, сопровождающих протекание переменного тока через границы раздела фаз твердое-жидкое, каждое из которых при определенных условиях может приводить к наблюдаемому ускорению химических реакций в гетерогенных электропроводных средах:

- электролиз и электрокатализ на поверхностях твердых частиц [7];
- перегрев контактных промежутков за счет их высокого электрического сопротивления;
- возникновение микродуговых разрядов в контактных промежутках, приводящих к локальному кратковременному перегреву реакционной среды [8, 9];
- электрополяризация молекул и ионов вещества в сверхсильном электрическом поле двойного электрического слоя, приводящая к ослаблению химических связей вплоть до их разрыва [10, 11].

Сложность рассматриваемых гетерогенных систем заключается в том, что каждый из вышеперечисленных процессов может иметь место при определенных условиях, и при изменении управляющих параметров (температуры, напряжения электрического тока, размера частиц твердой фазы, удельной проводимости жидкой и твердой фаз) вклад каждого из этих явлений может меняться.

На данном этапе исследований объяснение механизма влияния переменного электрического тока в гетерогенной среде на протекающие в ней химические и электрохимические реакции не представляется возможным. Существуют также значитель-



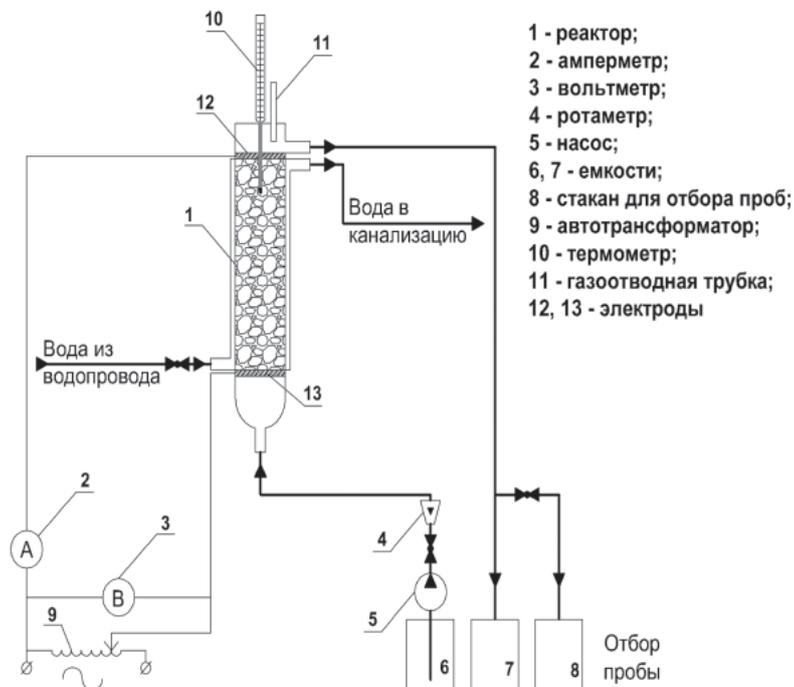


Рис. 1. Схема лабораторного электротермохимического реактора.

ные сложности с математическим описанием этих сложных процессов. Однако нами ведется поиск путей практического применения обнаруженных явлений в конкретных областях химической технологии.

Учитывая, что при пропускании переменного тока через гетерогенную среду в основном протекают процессы деструкции неорганических и органических соединений, растворенных в воде, наиболее перспективным является применение этого явления в практике промышленной водоочистки.

Одной из важнейших проблем последнего времени является очистка жидких радиоактивных отходов (**ЖРО**), в частности, обра-

ботанных дезактивирующих растворов атомных электростанций, образующихся, в основном, после дезактивации оборудования, использования моечных и обмывочных вод санпропускников [12].

Существующие методы утилизации слаборадиоактивных растворов малоэффективны, требуют больших объемов хранилищ или значительных энергозатрат на их переработку, поэтому поиск новых методов очистки подобных жидких отходов является актуальной задачей.

Материалы и методы исследования

На кафедре технологии электротермохимических и плазмохимических производств совместно с кафедрой радиоэкологии СПбГТИ(ТУ) и ФГУП Научно-исследовательского технологического института им. А.П. Александра (НИТИ им. А.П. Александра) была разработана установка по исследованию химических реакций, протекающих в гетерогенных системах под действием переменного электрического тока. Установка может быть использована на одном из этапов очистки сточных вод для удаления растворимых органических комплексообразователей, препятствующих удалению солей тяжелых металлов существующими методами очистки.

Установка представляет собой электротермохимический реактор в виде колонны из термостойкого стекла с водяной рубашкой для охлаждения (рис. 1).

Рабочий объем ячейки 600 мл. В ячейку (1) загружен антрацит фракции 4-7 мм. В нижней и верхней частях ячейки установлены электроды (12, 13), выполненные в виде



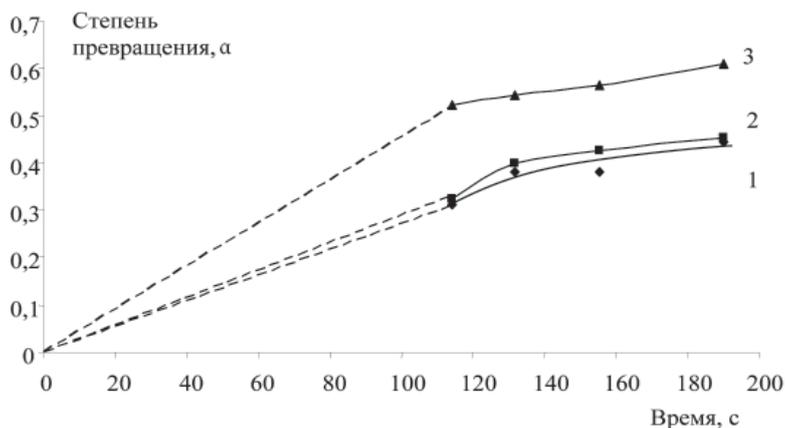


Рис. 2. Зависимость степени разложения растворов щавелевой кислоты от времени пребывания в реакторе при $U=220$ В.

- 1 – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,2 г/л) при $T=35$ °С;
 2 – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С;
 3 – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (1 г/л) при $T=58$ °С.

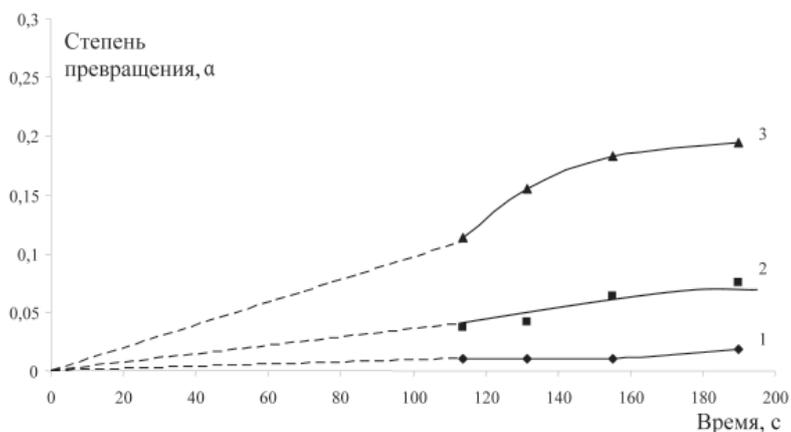


Рис. 3. Зависимость степени разложения растворов оксалата кобальта от времени пребывания в реакторе при $U=220$ В.

- 1 – $\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,2 г/л) при $T=35$ °С;
 2 – $\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С;
 3 – $\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (1 г/л) при $T=58$ °С

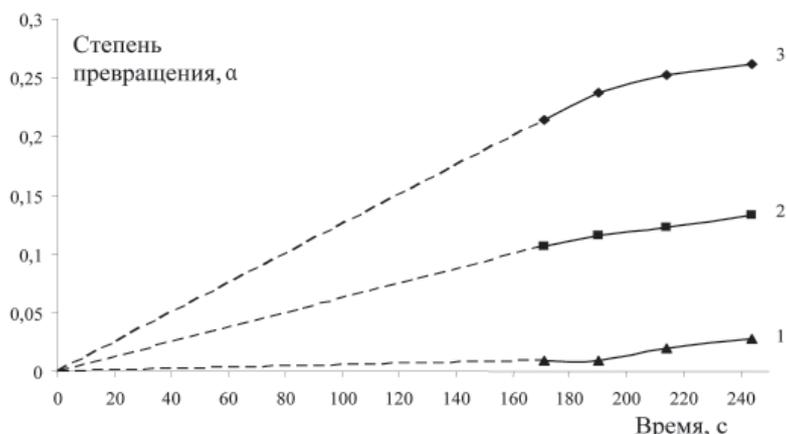


Рис. 4. Зависимость степени превращения растворов оксалата кобальта от времени пребывания в реакторе при $U=210$ В.

- 1 – $\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,2 г/л) при $T=35$ °С;
 2 – $\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С;
 3 – $\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (1 г/л) при $T=58$ °С

сетки из нержавеющей стали, при помощи которых на ячейку подаётся переменный ток промышленной частоты от лабораторного автотрансформатора (9).

Температура реакционной среды, измеряемая ртутным термометром, поддерживается изменением расхода воды в охлаждающей рубашке. Измерение электрических параметров системы (силы тока и напряжения) осуществляется при помощи амперметра (2) и вольтметра (3).

Для исследований условий переработки радиоактивных отходов в качестве базовых компонентов в данной работе были взяты щавелевая кислота, сульфолон и их соединения. Для регулирования удельной проводимости водных растворов в них наряду с органическими комплексообразователями добавлялся фоновый электролит – хлорид натрия, который, как показали ранее выполненные исследования, в условиях работы реактора в химические реакции не вступает.

По опыту переработки ЖРО в НИТИ им. А.П. Александрова определенную сложность представляет их очистка от радиоактивного изотопа ^{60}Co , присутствующего в ЖРО наряду с другими радионуклидами. Предполагается, что основной причиной этого являются органические соединения радионуклида, которые частично проходят через существующие системы очистки. Поэтому наряду с растворами базовых компонентов исследованию подвергали растворы их соединений с кобальтом.

Эксперименты для растворов щавелевой кислоты и растворов с сульфолоном проводили при напряжении 220 В, для растворов оксалата кобальта – при напряжении 220 и 210 В при различных постоянных температурах, зависящих от концентрации фонового электролита в исследуемых растворах: 0,2; 0,6 и 1,0 г/л. Температуры устанавливались, соответственно, 35; 44 и 58 °С.

Все используемые для экспериментов растворы щавелевой кислоты, оксалата кобальта и сульфолона пропускали через реактор с расходами 1,5; 1,3; 1,1 и 0,9 мл/с при постоянной температуре, что соответствует времени пребывания раствора в реакторе 114, 132, 155 и 190 с. После установления заданной температуры при каждом значении расхода отбирали пробы растворов. В отобранных пробах определяли концентрацию щавелевой кислоты методом окислительно-восстановительной перманганатометрии, концентрацию кобальта – методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии, концентрацию оксалатов – методом ионной хроматографии. Концентрацию сульфолона определяли коло-

риметрическим методом, долю общего органического углерода в растворах с сульфолом – с помощью анализатора углерода ТОСwp фирмы Шимадзу.

Результаты и их обсуждение

Для щавелевой кислоты и оксалата кобальта по полученным результатам анализов строили кинетические кривые разложения (рис. 2–4).

Из графиков видно, что при пропускании переменного электрического тока через реакционный объем происходит разложение щавелевой кислоты и оксалата кобальта. С ростом температуры степень превращения возрастает при прочих равных условиях как для щавелевой кислоты, так и для оксалата кобальта.

Применение теоретических основ классической электрохимии для математического описания кинетики разложения химических соединений в гетерогенной среде при протекании переменного электрического тока весьма затруднительно, поскольку в этой системе каждая частица твердой фазы рассматривается как отдельный микроэлектрод, который характеризуется сложной морфологией поверхности, непредсказуемым расположением в пространстве и наличием непосредственных контактов с соседними частицами. В связи с этим не представляется возможным определить такие параметры как площадь поверхности электрода, плотность тока, протекающего через межфазную границу и др. Кроме того, на данный момент отсутствуют достаточные основания считать механизм протекания процессов разложения в данных условиях исключительно электрохимическим. Поэтому для математической обработки полученных результатов нами было принято решение использовать классические уравнения химической кинетики и определять константы скорости реакций разложения, которые в данном случае будут являться функциями не только температуры, но и параметров пропускаемого через систему электрического тока.

Для определения константы скорости было принято допущение, что реакция разложения щавелевой кислоты или оксалата кобальта является гомогенной реакцией 1-го порядка. На основании этого допущения по результатам обработки кинетических кривых были построены зависимости кинетической функции от времени пребывания в реакторе (рис. 5–7), которые могут быть аппроксимированы прямыми линиями.

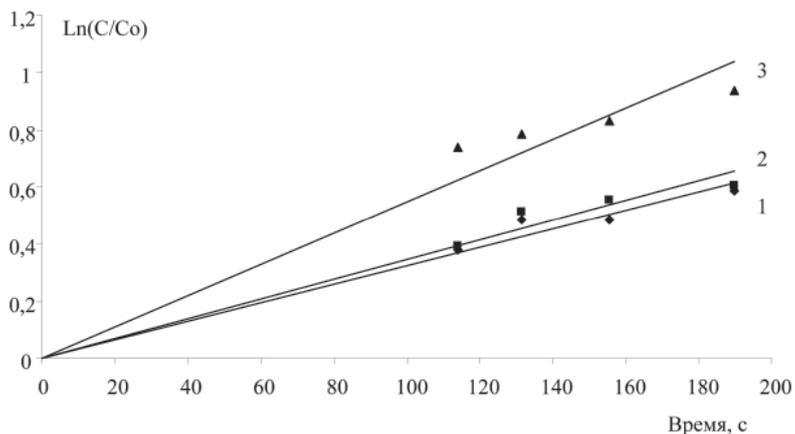


Рис. 5. Определение константы скорости K для реакции разложения щавелевой кислоты при $U=220$ В.

- 1 – $H_2C_2O_4 + NaCl$ (0,2 г/л) при $T=35$ °С;
- 2 – $H_2C_2O_4 + NaCl$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С;
- 3 – $H_2C_2O_4 + NaCl$ (1 г/л) при $T=58$ °С.

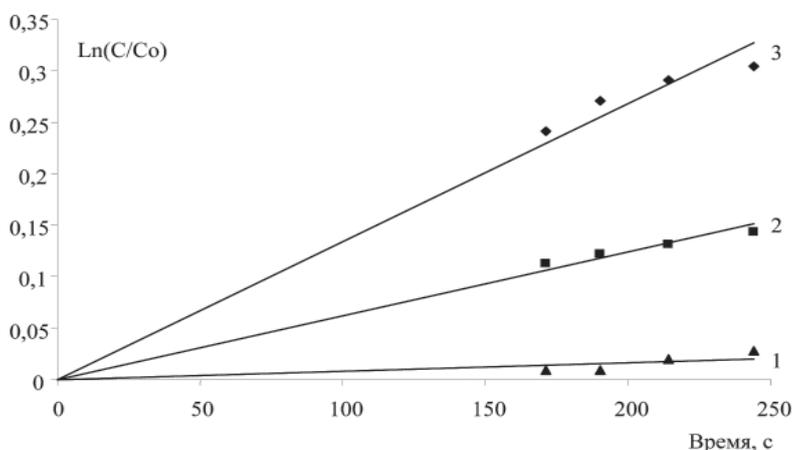


Рис. 6. Определение константы скорости K для реакции разложения оксалата кобальта при $U=220$ В.

- 1 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,2 г/л) при $T=35$ °С;
- 2 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С;
- 3 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (1 г/л) при $T=58$ °С

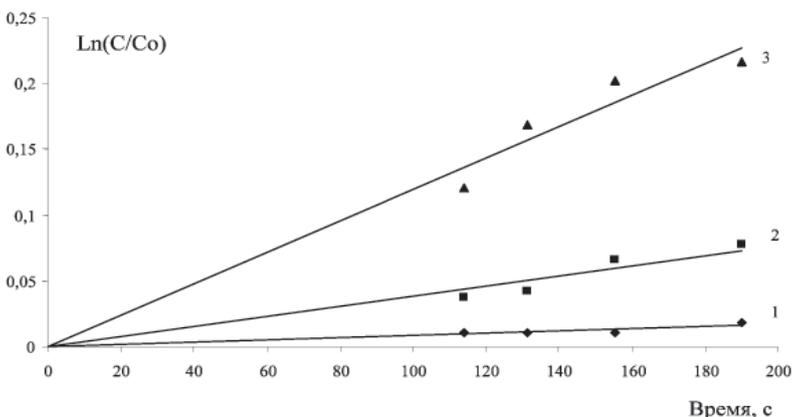


Рис. 7. Определение константы скорости K для реакции разложения оксалата кобальта при $U=210$ В.

- 1 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,2 г/л) при $T=35$ °С;
- 2 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С;
- 3 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (1 г/л) при $T=58$ °С.

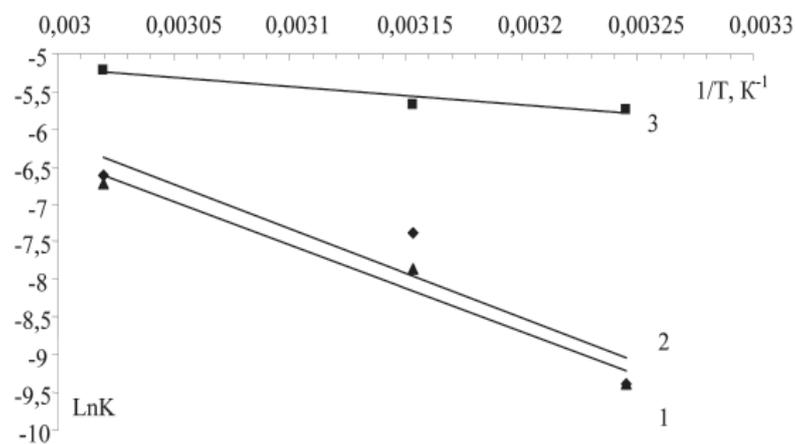


Рис. 8. Определение энергии активации E_a реакций разложения щавелевой кислоты и оксалата кобальта.

- 1 – оксалат кобальта при 220 В;
2 – оксалат кобальта при 210 В;
3 – щавелевая кислота.

Далее, исходя из предположения, что зависимость константы скорости от температуры подчиняется закону Аррениуса, были получены зависимости $\ln K$ от $1/T$ (рис. 8) и по тангенсу угла наклона полученных прямых рассчитаны значения энергии активации реакции разложения щавелевой кислоты и оксалата кобальта.

Результаты расчета константы скорости и энергии активации щавелевой кислоты и оксалата кобальта представлены в табл. 1.

По результатам колориметрического анализа и анализа содержания общего органического углерода построены кинетические кривые реакций разложения растворов сульфанола, представленные на рис. 9, 10.

Из графиков видно, что в процессе обработки происходит разложение сульфанола как чистого, так и в присутствии хлорида кобальта. При этом рост температуры вызывает существенное снижение скорости реакции разложения.

Таблица 1

Константа скорости реакции разложения и энергия активации щавелевой кислоты и оксалата кобальта

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Щавелевая кислота (0,2 г/л)	Константа скорости реакции K, c^{-1} ($U = 220 \text{ В}$)	Энергия активации $E_a, \text{Дж/моль}$	Оксалат кобальта	Константа скорости реакции K, c^{-1}		Энергия активации $E_a, \text{Дж/моль}$	
					$U = 220 \text{ В}$	$U = 210 \text{ В}$	$U = 220 \text{ В}$	$U = 210 \text{ В}$
35	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,2 г/л)	$3,24 \cdot 10^{-3}$	19960	$\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,2 г/л)	$8,33 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	96356	95865
44	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,6 г/л)	$3,46 \cdot 10^{-3}$		$\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,6 г/л)	$3,85 \cdot 10^{-4}$	$6,19 \cdot 10^{-4}$		
58	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (1 г/л)	$5,47 \cdot 10^{-3}$		$\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (1 г/л)	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$		

Заключение

Таким образом, нами экспериментально доказано, что в низкотемпературном электротермохимическом реакторе под действием переменного электрического тока протекает разложение щавелевой кислоты, сульфанола и их соединений с кобальтом.

Определены константы скорости химических реакций разложения щавелевой кислоты и оксалата кобальта и их зависимость от температуры при различных напряжениях. Константа скорости реакции разложения оксалата кобальта при температуре 35°C на два порядка ниже, чем щавелевой кислоты, однако существенно зависит от температуры и достигает того же порядка, что и у щавелевой кислоты при среднемагассовой температуре реакционной среды 58°C . При этом константа скорости разложения щавелевой кислоты практически не зависит от температуры.

Экспериментально доказано, что напряжение и температура являются независимыми параметрами, оказывающими влияние на кинетику химических реакций, при этом как степень, так и характер влияния этих факторов для разных соединений различны.

На основании полученных констант скоростей химических реакций рассчитано время, необходимое для практически полного разложения (98 %) растворов щавелевой кислоты и оксалата кобальта. При максимально достигнутых константах скорости реакции оно составляет для щавелевой кислоты 12 мин, для оксалата кобальта – 54 мин.

Энергия активации реакции разложения оксалата кобальта почти в 5 раз превышает энергию активации для щавелевой кислоты, что объясняется значительной прочностью молекул оксалатных комплексов тяжелых металлов, которая предопределяет сложность их переработки существующими методами очистки.

Установлена возможность разложения сульфанола в электротермохимическом реакторе.

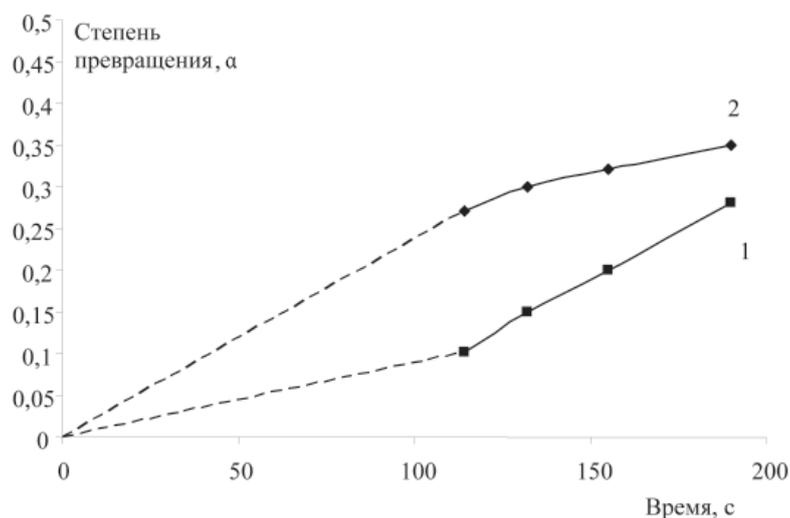


Рис. 9. Зависимость степени превращения растворов сульфенола от времени пребывания в реакторе при $U=220$ В.
 1 – сульфенол (0,65 г/л) + NaCl (0,6 г/л) при $T=45$ °С;
 2 – сульфенол (0,65 г/л) + NaCl (0,2 г/л) при $T=35$ °С.

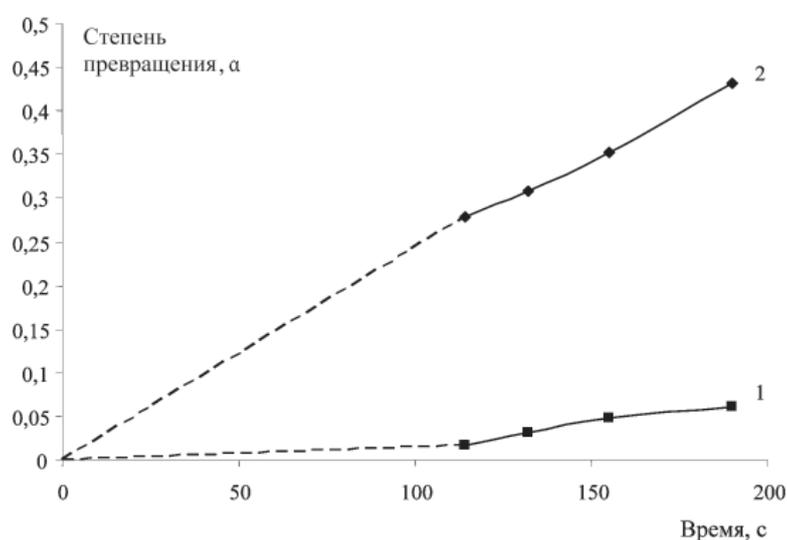


Рис. 10. Зависимость степени превращения растворов сульфенола с хлоридом кобальта от времени пребывания в реакторе при $U=220$ В.
 1 – сульфенол (0,1 г/л) + NaCl (0,6 г/л) + $CoCl_2$ (0,6 г/л) при $T=69$ °С;
 2 – сульфенол (0,1 г/л) + NaCl (0,2 г/л) + $CoCl_2$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С.

При этом рост температуры вызывает снижение степени разложения, в отличие от щавелевой кислоты и оксалата кобальта. Этот факт говорит о протекании нескольких параллельных процессов при пропускании тока через гетерогенную среду, каждый из которых может преобладать при определенных значениях температуры. Предположительно одним из таких процессов может являться реакция взаимодействия углеродистого наполнителя с водой, которая, как показали наши более ранние исследования [5], активизируется при температурах реак-

ционной среды более 50 °С и напряжениях выше 180 В.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о перспективности применения метода предварительной очистки ЖРО от растворенных в воде органических комплексообразователей в электротермохимическом реакторе. Разработанный метод очистки ЖРО защищен патентом Российской Федерации [13].

Следует отметить, что в процессе исследований были получены положительные результаты при разложении в водных растворах трилона Б, широко применяемого в энергетике в качестве комплексообразователя для очистки внутренних поверхностей стальных трубопроводов от накипи и ржавчины, а также додецилсульфата натрия, являющегося основным компонентом косметических моющих средств. Это позволяет прогнозировать более широкие возможности применения разработанного метода очистки сточных вод от органических загрязнителей в промышленной практике.

Литература

1. Ершов В.А. Электротермические процессы химической технологии / В.А. Ершов, Я.Б. Данцис, Г.М. Жилон и др. Л.: Химия, 1984. 464 с.
2. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. Л.: Наука, 1974. 70 с.
3. Козлов К.Б. Структура энергетических потоков в реакционном пространстве руднотермической печи. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2001. 20 с.
4. Козлов К.Б. Химические реакции в гетерогенных системах под действием переменного электрического тока / К.Б. Козлов, Б.А. Лавров, Ю.П. Удалов // ДУГА-200: Докл. науч.-техн. совещания. СПб, 2002. С. 23–31.
5. Козлов К.Б. Низкотемпературные реакции в гетерогенных системах под действием переменного электрического тока / К.Б. Козлов, Б.А. Лавров, Ю.П. Удалов // Электротермия-2004: Докл. науч.-техн. конференции. СПб, 2004. С. 66-70.
6. Потапов Т.Р. Очистка жидких радиоактивных отходов в электротермохимическом реакторе / Т.Р. Потапов, К.Б. Козлов, Б.А. Лавров, Ю.В. Фильчакова, Е.Б. Панкина // Труды Всерос. НТК с междунар. участием «Электротермия-2008». СПб.: Изд. «ВНИИЖ» РАН, 2008. С. 284-296.
7. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.
8. Добрянский А.Ф. Разложение углеводородных смесей в дуговом разряде / А.Ф. До-



брянский, А.Д. Кокурин // ЖПХ. 1947. Т. 20. С. 997–1004.

9. Шишаков Н.В. Применение электрической энергии для получения ацетилена из обводненных жидких углеводородов и сырой нефти / Н.В. Шишаков, Ф.М. Топольская // Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах. М.: Наука, 1966. С. 111 – 121.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, сточные воды, органические комплексообразователи, электрический ток, сопротивление, проводимость

10. Майрановский С.Г. Влияние поля электрода на состояние и реакционную способность частиц в приэлектродном пространстве // Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М., 1985. С. 5–24

11. Despic A.R.. Non Faradaic electrocatalysis. Acceleration of ester hydrolysis in the electrochemical double layer / A.R. Despic, D.M. Drazic, M.L. Mihailovich, L.L. Lorenc // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 100. P. 913–925.

12. Давиденко Н.Н. Совершенствование обращения с РАО и ОЯТ / Н.Н. Давиденко, А.А. Резник, В.А. Лебедев // I Междунар. науч.-технич. конф. «Безопасность, эффективность и экономика ядерной энергетики». М.: ВНИИАЭС, 2002. 41 с.

13. Пат. 2330339 РФ / Козлов К.Б., Лавров Б.А., Удалов Ю.П., Доильницын В.А. Способ очистки воды и водных растворов от органических примесей, содержащих металлы и радионуклиды. Заявлено 20.11.2006. Опубликовано 27.07.2008, Бюл.№ 21.

I.A. Gontar, K.B. Kozlov, B.A. Lavrov

HETEROGENEOUS ELECTROCHEMICAL SYSTEMS FOR PURIFICATION OF WATER CONTAMINATED WITH ORGANIC COMPLEXING AGENTS AND RADIONUCLIDES

The possibility of purification of liquid radioactive wastes from water dissolved organic complexing agents have been discussed. The process was held in electrochemical reactor, its operation is based on the physico-

chemical processes accompanying the flow of electric current through the phase boundary leading to the chemical transformation of hazardous compounds into harmless gases and water.

Key words: radioactive waste, waste water, organic complexing agents, current flow, resistance, conductivity