

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СОЛЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

М.Ф. Минулин¹, Н.П. Коновалов², Н.А. Ищук²

¹ ООО «Катализ-Проект», г.Иркутск

² ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г.Иркутск

Процессы окисления органических и неорганических веществ занимают важное место в современной химии и технологии. Представляется естественным, что подобные процессы должны быть полифункциональными и высокоэффективными. Кроме того, весьма желательно, чтобы они происходили в достаточно мягких условиях – идеальными условиями (пока в большинстве случаев труднодостижимыми) являются атмосферное давление и комнатная температура. В настоящее время большинство процессов, используемых в промышленности, идут с достаточно высокой селективностью, и требуют для своего осуществления соответственно жестких условий (температура выше 100°C и повышенное давление). Более селективными и менее энергоемкими во многих случаях оказываются процессы, использующие в качестве окислителей связанный кислород (перманганаты, бихроматы, гипохлориты, различные пероксиды). Однако такие окислители находят применение только для малотоннажных продуктов, поскольку, как правило, достаточно дороги и дефицитны. Кроме того, их использование часто приводит к образованию не утилизируемых отходов.

Поэтому реально в качестве окислителя для обезвреживания НДМГ, ДМА, метанола мы можем рассматривать только молекулярный кислород. Этот окислитель дешев, а единственными отходами процесса являются продукты окисления это вода, азот и CO₂. Поэтому, поиск новых каталитических систем в этой области представляет собой важную и интересную задачу.

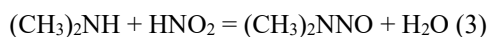
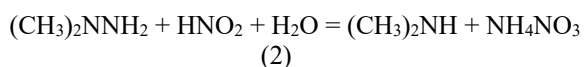
Перспективным классом соединений, среди которых уже найдены подобные катализаторы, являются соединения переходных металлов, в частности, кобальта, никеля, меди, палладия и др.

Ключевые слова: каталитическая очистка, солесодержащие стоки, жидкофазное окисление, обезвреживание промышленных стоков.

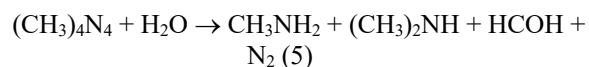
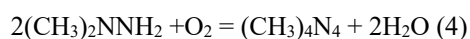
ВВЕДЕНИЕ

В качестве горючего топлива используется несимметричный диметилгидразин (НДМГ). В качестве окислителя – тетраоксид азота (АТ).

При попадании паров топлива на основе НДМГ в воду образуются стоки, содержащие нитрозодиметиламин (НДМА), диметиламин (ДМА), азотистую и азотную кислоты [1-4].



В кислой среде между этими компонентами происходят более глубокие превращения с образованием токсичных продуктов. При окислении нитрозодиметилгидразина (НДМГ) образуется тетраметилтетразен (ТМТ), который может распадаться на метиламин, диметиламин, формальдегид и молекулярный азот. Метиламин может взаимодействовать с азотистой кислотой с образованием метанола, азота и воды.



Для обезвреживания указанных сточных вод используются различные технологии: газофазные и жидкофазные.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

ГАЗОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

К газофазным методам обезвреживания промышленных стоков можно отнести термические и гетерогенно-каталитические процессы. Эти процессы протекают при достаточно высокой температуре при неполном окислении НДМГ и сопутствующих веществ, в продуктах могут присутствовать: НДМГ, ДМА, ТМТ, формальдегид, цианистый водород и оксиды азота.

ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ, СОДЕРЖАЩИХ НДМГ

Термическое обезвреживание промышленных стоков, содержащих НДМГ и ему сопутствующие вещества, представляет собой сжигание при высоких температурах, которые обеспечиваются при горении углеводородного топлива. В работе [5] производили сжигание сточных вод.

Опытно-промышленная установка (печь сжигания), на которой сжигали сточные воды, представляла собой камеру сгорания, в форме цилиндрической трубы с четырьмя центробежными форсунками, работающими на керосине. Результаты исследований показали, что во всех случаях сжигания сточных вод, независимо от их состава и в пределах указанных выше концентраций, НДМГ и продукты его окисления (ДМА, формальдегид, оксиды азота) в выхлопных газах дожигающей установки, не обнаружены.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРОВ НДМГ И ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ

В [7] исследовано влияние природы катализаторов на основе Mn, Cu, Fe, Co, Cr на глубину окисления НДМГ. Исследование проводили при 140 °С, концентрации НДМГ 10 мг/дм³, объемной скорости 10000 час⁻¹, на катализаторе зернением 2-3 мм. За критерий активности катализатора принято количество превращенного НДМГ.

Наименьшую активность при данной температуре показали катализаторы гопкалит, феррогель и К-18.

На гопкалите, известном как активный катализатор глубокого окисления углеводородов [8], заметно протекают все основные реакции неполного окисления НДМГ.

ЖИДКОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

НДМГ является сильным восстановителем и легко разрушается в водных растворах под действием перекиси водорода, перманганата калия, бихромата калия, азотистой кислоты, озона, веществ, содержащих активный хлор, оксидов металлов переменной валентности, кислорода воздуха и других окислителей. Способность НДМГ к окислению лежит в основе всех химических методов обезвреживания сточных вод, загрязненных этими компонентами. Под действием большинства окислителей в соответствующих условиях достигается почти полное разрушение самого НДМГ, однако, обычно при этом образуются токсичные промежуточные продукты, такие как диметиламин, НДМА, ТМТ, формальдегид и другие, способность которых к окислению значительно ниже, чем у НДМГ [9-11]. Разрушение всех этих веществ происходит лишь при использовании наиболее энергичных окислителей.

НИТРИТНЫЙ МЕТОД

Для очистки сточных вод от НДМГ приводит к очень высокому расходу окислителя. Поэтому был разработан нитритный метод, основанный на использовании в качестве окислителя нитрита натрия в кислой среде. Для подкисления может быть использована соляная, азотная, серная кислоты или окислитель АК-20. Основной продукт реакции НДМГ

с нитритом натрия в кислой среде – НДМА [2, 3, 4], выход которого составляет 92-93% от теоретического при использовании любой кислоты (соляной, азотной, серной).

Для реализации нитритного метода были разработаны очистные сооружения производительностью 1500 м³/сут. После выхода из очистных сооружений, вода содержала НДМГ, ДМА, НДМА, ТМТ в концентрациях, в сотни и тысячи раз превышающих ПДК [12]. Ввиду недостаточного санитарного эффекта нитритный метод был заменен другим и более не рекомендуется для внедрения в промышленность и спецтехнику.

ОКИСЛЕНИЕ ОЗОНОМ

Процесс окисления озоном протекает в диффузионной области, скорость окисления описывается уравнением первого порядка. Труднее всего окисляется озоном НДМА. Доочистку сточных вод от нитритов можно осуществить методом биохимической денитрификации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании приведенной информации можно сделать заключение, что в исследованиях очистки сточных вод от гептила и сопутствующих веществ не уделялось достаточно внимания методам, основанным на жидкофазной каталитической обработке.

ООО «Катализ-Проект» разработана и опробована в промышленных масштабах технология очистки соледержащих (гептилсодержащих соединений и метанола) стоков методом жидкофазного каталитического окисления, на основе поколения высокоактивных гетерогенных катализаторов различных соединений в жидких средах, которые нашли широкое промышленное внедрение для очистки сточных вод органических и сернистых соединений.

Основными преимуществами катализаторов являются:

- высокая активность в широком интервале концентраций окисляемых соединений и pH среды;
- механическая прочность, химическая и гидролитическая стойкость;
- устойчивость к действию каталитических ядов, катализатор в процессе эксплуатации не требует какой-либо регенерации;
- продолжительный срок службы – не менее 5 лет.

ООО «Катализ-Проект» имеет патенты РФ на технологии каталитической очистки сточных вод с использованием катализатора на минеральном носителе. На данные типы катализаторов получены Гигиенические заключения Министерства здравоохранения РФ.

Создана серия металлокомплексных катализаторов, в результате установлен оптимальный

состав такого катализатора – АК-Г-3 в состав, которого вошли ионы металлов переменной валентности, такие как Ni, Co, Cu, Mn, Cr и др. модифицирующие добавки.

Разработана технологическая схема по очистке сточных вод химического завода от НДМГ, ДМА, метанола и аммонийных соединений с применением метода жидкофазного окисления кислородом в присутствии металлокомплексного гетерогенного катализатора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Масленников, Серегин А.В. Нейтрализация промстоков, содержащих несимметричный диметилгидразин. Отчет НИИ-4, 1964, инв. № 1812.
2. Гутнер Р.А., Житченко Е.С. Исследование химических способов нейтрализации сточных вод, содержащих диметилгидразин, различными окислителями. Отчет ГИПХ, 1959, инв. №2909сс.
3. Гутнер Р.А., Житченко Е.С. Исследование взаимодействия диметилгидразина с азотным тетроксидом в водных растворах. Отчет ГИПХ, 1965, инв. № 10629сс.
4. Гольберг Л.Я., Ольшаккая Л.П. Очистка и нейтрализация производственных сточных вод стандов ЖРД от примесей НДМГ и окислителей на основе азотной кислоты. Сб. статей НИИТП, М., 1964, инв. № 29сс.
5. Богушевская К.К., Мусакина В.П., Храмчихина Г.И. и др. Обезвреживание сточных вод, содержащих ДМГ и продукты его окисления, методом сжигания с углеводородным горючим.- Труды ГИПХ, № 18, Л., ГИПХ, 1972, с. 67.
6. Елагина И.П. Каталитическое обезвреживание паров компонентов ракетного топлива. Дис. на соиск. учен. степени канд. химич. наук. Л., ГИПХ, 1973.
7. Плехоткин В.Ф., Елагина И.П. Термодинамика реакций окисления некоторых азотсодержащих органических веществ кислородом. Труды ГИПХ № 44, Л., ГИПХ, 1976, с. 181.
8. Несимметричный диметилгидразин. Справочное пособие. Под ред. С.Ф. Булушева, Л., ГИПХ, 1961. инв. №4323 сс.
9. Булушев С.Ф., Гутнер Р.А., Коган В.Б. и др. Несимметричный диметилгидразин. Л., ГИПХ, 1968, инв. № Т-98с.
10. Топлива для ЖРД. Справочник, т. 4. Под ред. Шпака С.В., Л., ГИПХ, 1966. инв. № 10623сс.
11. Глебова Л.Ф., Арбузова Э.Ф., Сопач Э.Д. К вопросу о гигиенической эффективности существующих методов очистки промышленных сточных вод испытательных станций ЖРД, применяющих несимметричный диметилгидразин и азотный тетроксид.- Бюллетень токсикологии, гигиены и профпатологии ракетных топлив. М., 1972, № 16, с. 69.

Минулин Марат Фердинандович - Главный инженер проектов ООО "Катализ-Проект", Иркутск, e-mail: minulin_marat@mail.ru

Коновалов Николай Петрович - доктор технических наук, профессор кафедры физики, "ИРНИТУ", г. Иркутск, e-mail: knp@istu.edu

Ицук Николай Александрович - аспирант, гр. аХТТ-18-1, "ИРНТУ", Иркутск, e-mail: nick-ish83@mail.ru

CATALYTIC TREATMENT OF SALINE EFFLUENTS

M. F. Minulin¹, N. P. Konovalov², N. A. Ishchuk²

¹ LLC "Cataliz-Project", Irkutsk

² Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Irkutsk National Research Technical University», Irkutsk

The processes of oxidation of organic and inorganic substances occupy an important place in modern chemistry and technology. It seems natural that such processes should be multifunctional and highly efficient. In addition, it is highly desirable that they occur in fairly mild conditions – the ideal conditions (while in most cases difficult to achieve) are atmospheric pressure and room temperature. Currently, most of the processes used in industry are carried out with a sufficiently high selectivity, and require correspondingly harsh conditions for their implementation (temperature above 100°C and increased pressure). In many cases, processes using bound oxygen as oxidants (permanganates, bichromates, hypochlorites, various peroxides) are more selective and less energy-intensive. However, such oxidizing agents are used only for low-tonnage products, since, as a rule, they are quite expensive and scarce. In addition, their use often leads to the formation of non-recyclable waste.

Therefore, we can really consider only molecular oxygen as an oxidizer for the neutralization of NDMG, DMA, and methanol. This oxidizer is cheap, and the only waste products of the process are the oxidation products of water, nitrogen and CO₂. Therefore, the search for new catalytic systems in this area is an important and interesting task.

A promising class of compounds, among which similar catalysts have already been found, are compounds of transition metals, in particular, cobalt, nickel, copper, palladium, etc.

Keywords: catalytic purification, salt-containing effluents, liquid-phase oxidation, neutralization of industrial effluents.

REFERENCES

1. Maslennikov, Seregin A.V. Neutralization of industrial effluents containing asymmetric dimethylhydrazine. Report of the Research Institute-4, 1964, inv. No. 1812.
2. Gutner R. A., Zhitchenko E. S. Investigation of chemical methods for neutralizing wastewater containing dimethylhydrazine with various oxidizing agents. State Institute of Applied Chemistry, 1959, inv. No. 2909ss.
3. Gutner R. A., Zhitchenko E. S. Investigation of the interaction of dimethylhydrazine with nitrogen tetroxide in aqueous solutions. State Institute of Applied Chemistry, 1965, inv. No. 10629ss.
4. Golberg L. Ya., Olshatskaya L. P. Purification and neutralization of industrial wastewater of liquid rocket engines stands from NDMG impurities and nitric acid-based oxidizers. Collection of articles of Scientific Research Institute of Precision Instruments, M., 1964, inv. No. 29ss.
5. Bogushevskaya K. K., Musakina V. P., Khranchikhina G. I., etc. Neutralization of wastewater containing DMG and its oxidation products by burning with hydrocarbon fuel.- Proceedings of the State Institute of Applied Chemistry, No. 18, L., State Institute of Applied Chemistry, 1972, p. 67.
6. Elagina I. P. Catalytic neutralization of vapors of rocket fuel components. Dis. on the job. learned. degrees of cand. chemical sciences. L., State Institute of Applied Chemistry, 1973.
7. Plekhotkin V. F., Elagina I. P. Thermodynamics of oxidation reactions of some nitrogen-containing organic substances with oxygen. Proceedings of the State Institute of Applied Chemistry No. 44, L., State Institute of Applied Chemistry, 1976, p. 181.
8. Asymmetric dimethylhydrazine. Reference manual. Edited by S. F. Bulushev, L., State Institute of Applied Chemistry, 1961. inv. No. 4323 ss.
9. Bulushev S. F., Gutner R. A., Kogan V. B., etc. Asymmetric dimethylhydrazine. L., State Institute of Applied Chemistry, 1968, inv. No. T-98c.
10. Fuel for LRE. Handbook, vol. 4. Ed. Shpaka S. V., L., State Institute of Applied Chemistry, 1966. inv. No. 10623ss.
11. Glebova L. F., Arbuzova E. F., Sopach E. D. On the issue of the hygienic efficiency of existing methods of industrial wastewater treatment at liquid rocket engines test stations using asymmetric di-methylhydrazine and nitrogen tetroxide.- Bulletin of toxicology, hygiene and occupational pathology of rocket fuels. Moscow, 1972, No. 16, p. 69.

Minulin Marat Ferdinandovich - Chief Project Engineer of LLC "Cataliz-Project", Irkutsk, e-mail: minu-lin_marat@mail.ru

Konovalov Nikolay Petrovich - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Physics, IRNTU, Irkutsk, e-mail: knp@istu.edu

Ishchuk Nikolay Alexandrovich - postgraduate student, gr. ACHTT-18-1, "IRNTU", Irkutsk, e-mail: nickish83@mail.ru