УДК 504.056: 574; 502.56: 574

Б.Я. КАРАСТЕЛЕВ
Дальневосточный государственный технический университет, г.Владивосток
В.Г. ДОБРЖАНСКИЙ, Е.Э. ДМИТРИЕВА
Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (РЯДА ГЕРБИЦИДОВ)

Проведены исследования с имитатами гербицидов – карбоновыми кислотами. Исследования показали, что метод жидкофазного окисления эффективен при утилизации гербицидов и может использоваться как метод обезвреживания данных токсичных отходов. Произведен расчет баланса затраченной и полученной теплоты на всем пути воды от ввода в установку до вывода из нее. Предложена принципиальная схема установки.

The researches with imitates of herbicides – carbonic acids are carried out. The researches have shown, that the method WAO is effective at recycling herbicides and can be used as a method of neutralization of the data toxic отходов. The account of balance of the spent and received heat on all of a way of water from input in installation up to a exit is made. The basic circuit of installation, with branch of interfering impurity is offered.

Устаревшие и неиспользованные гербициды являются одним из опасных сельскохозяйственных отходов. Современные методы обезвреживания гербицидов (термодеструкция, адсорбция, окисление активным хлором) недостаточно эффективны, так как не позволяют обезвредить токсичные вещества до конца или хотя бы разложить их до неопасных или легко утилизируемых производных.

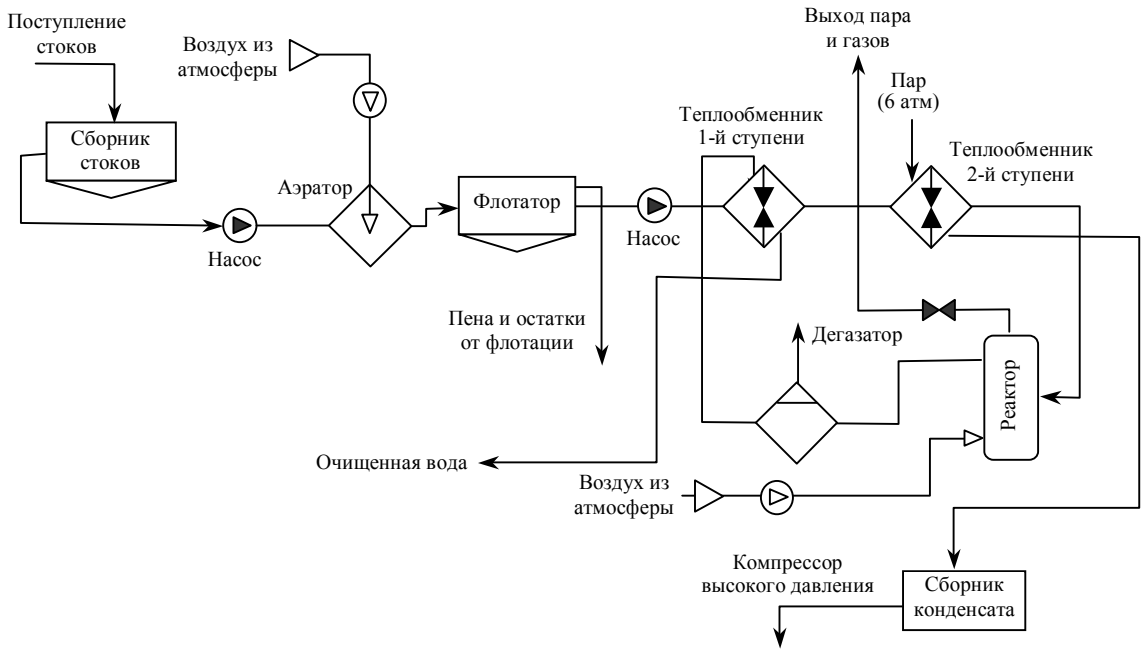
Метод жидкофазного окисления (ЖФО) позволяет эффективно уничтожать или обезвреживать токсичные отходы (ряда гербицидов).

Представителями ряда гербицидов были выбраны соединения (2,4-Д-2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота и грамоксон-1,1'-диметил-4,4'-дипиридилий хлористый), представляющие основные химические связи в гербицидах. Так как наиболее трудно окисляемыми промежуточными продуктами в реакции ЖФО гербицидов как органических веществ, в основном, являются карбоновые кислоты, они были выбраны в качестве имитаторов гербицидов.

На основе анализа литературных данных и требований, предъявляемых методом ЖФО (высокая температура и давление, а также агрессивная среда) была разработана методика эксперимента и схема установки с улучшенными характеристиками по сравнению с известными установками.

Исследования проводились при температуре от 150 до 300 °С и давлении до 30 МПа. Получены уравнения изменения относительной концентрации для акриловой, щавелевой и янтарной кислот, а также для нефтепродуктов.

В процессе разработки проточной установки для проведения процесса ЖФО необходимо оценить теплоту, которую следует подвести к обезвреживаемой воде (на «догрев») для поддержания процесса окисления, т.е. рассчитать баланс затраченной и полученной теплоты на всем пути воды (от ввода в установку до вывода). В установке предусмотрены два соединенных последовательно противоточных теплообменника: низкого давления (до 6 МПа) и высокого давления (давление в реакторе), а также теплообменник для «догрева» до начальной температу-



Принципиальная схема установки

ры процесса. В реакторе в процессе окисления также происходит нагрев воды за счет окисления загрязняющей органики. Для самоподдержания процесса, по некоторым оценкам и в зависимости от теплообмена, требуется 150 г/м^3 органических веществ (в пересчете на нефтепродукты).

Условия процесса ЖФО (высокие температура и давление) таковы, что наиболее подходящим из существующих теплообменников является двухтрубный рекуперативный теплообменник типа «труба в трубе», где нагреваемый и охлаждаемый теплоноситель – жидкость (вода). Характерные размеры теплообменника: длина канала 2,4 м, внутренние диаметры горячей и холодной стороны 6 и 8 мм, ширина кольцевого зазора 2 мм.

Тепловой расчет такого теплообменника для температур холодной и горячей воды 20 °С и 200 °С соответственно показал, что режим движения холодной и горячей воды ламинарный, а свободная конвекция отсутствует. Эффективность (КПД) теплообменника 79 %, средний температурный напор 43,15 °С. Длина гидродинамического начального участка не более 0,5 м, а теплового 0,18 м.

Во многих случаях остатки старых гербицидов хранятся в кучах, пересыпаны землей, остатками травы и т.д. Поэтому при организации производства по обезвреживанию требуется максимально отделить мешающие примеси.

Комплексный технологический процесс обработки стоков (см. рисунок) осуществляется следующим образом. Поступающие на переработку стоки собираются в сборнике стоков, где отстаиваются для осаждения крупных тяжелых частиц (камни, комки глины и тому подобное). Затем с помощью насоса вода поступает в аэратор, в котором насыщается воздухом под давлением около 0,6 МПа и направляется во флотатор. В нем происходит частичная дегазация воды с выделением мелкодисперсных пузырьков воздуха, за счет которых производится удаление крупных органических остатков (соломы, травы, тряпок и т.д. и т.п.), грубодисперсных примесей, нефтепродуктов и жиров, находящихся в виде пленок и эмульсий, а также поверхностно-активных веществ.

Вместо комплекса аэратор – флотатор может применяться струйный или другой флотатор. Очищенная во флотаторе вода насосом нагнетается в реактор, предвари-

тельно проходя через теплообменники 1-й и 2-й ступеней, где нагревается до температуры начала процесса (150-200 °С). В реакторе при температуре 150-200 °С и давлении 1,0-2,5 МПа оставшиеся в воде органические вещества подвергаются окислению кислородом воздуха, подаваемого в реактор. В теплообменнике 1-й ступени происходит основной нагрев воды за счет теплоты очищенной воды, выходящей из реактора.

В теплообменнике 2-й ступени вода догревается до необходимой температуры за счет пара низкого давления или электричества. Этот подогрев необходим при запуске установки, а также в случае, если в сточной воде недостаточна концентрация органики. Пена с отделенными загрязняющими веществами, извлеченными во флотаторе, и продукты окисления из реактора (осадок) подаются на уничтожение путем сжигания (огневое обезвреживание). Очищенная вода может быть использована повторно.

Выводы

1. Метод ЖФО наиболее перспективен в переработке гербицидов, так как позволяет разложить как хлорорганические соединения, так и азоторганические, без получения ядовитых производных.

2. Исследовано разложение при жидкофазном окислении таких карбоновых кислот, как щавелевая, акриловая и янтарная, являющихся представителями соединений, возникающих при распаде органических веществ на последней стадии окисления.

3. Рассчитан тепловой баланс для теплообменников проточной установки.

4. Разработана принципиальная схема установки для обезвреживания гербицидов. Эффективность теплообменника 79 %, средний температурный напор 43,15 °С.