Н.М.Добрынкин, М.В.Батыгина, А.С.Носков
Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск

628.349.002.54; 541

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ И ВОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ОКИСЛЕНИЕМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

На основе анализа методов очистки стоков и растворов каталитическим методом и моделирования реакций окисления растворов кислород-, хлор- и азотсодержащих веществ с применением различных катализаторов рекомендованы каталитические системы утилизации и переработки водных стоков и растворов в основных и вспомогательных технологических процессах многих производств. Использование углеродных и платино-палладиево-углеродных материалов для газофазного окисления обеспечивает очистку стоков от органических и неорганических веществ путем превращения их в азот, углекислый газ и воду. Установлены конечные продукты окисления азотсодержащих органических соединений, аммиака и хлорсодержащих веществ в зависимости от параметров процесса и типа катализатора.

The Catalytic Cleaning of Industrial Sewage and Water Technological Solutions by Oxidation in the Liquid Phase.
Basing on the analysis of the ways of sewage and solution cleaning by the catalytic method and modeling the reactions of oxidation of the solutions containing oxygen, chlorine and nitrogen substances with the use of different catalysts, catalytic systems of utilization and processing of water sewage and solutions have been recommended for the use in the main and auxiliary technological processes of many factories. The research of carbonaceous, platinum-palladium-carbonaceous materials for gas-phasing oxidation provides the cleaning of sewage from organic and inorganic substances by their transformation into nitrogen, carbon acid and water. The final products of the oxidation of the organic compounds containing nitrogen, ammonia and chlorine in dependence on parameters of the process and the type of the catalyst have been found.

В работе рассмотрены возможности применения каталитического окисления в жидкой фазе в качестве метода эффективной нейтрализации и удаления органических и неорганических веществ, присутствующих в многокомпонентных технологических растворах и сточных водах промышленных предприятий: азотсодержащих от простых соединений (аммиак, ацетонитрил) до ароматических (анилин и его производные), кислородсодержащих (спирты, кислоты и эфиры различного строения, фенолы), хлорсодержащих (тетрахлорметан, дихлорэтан, хлорбензолы и многие другие), соединений серы (сульфиды, тиолы и др.). При этом концентрации индивидуальных веществ часто находятся в пределах от 0,01 до 100 г/л, а токсичные свойства веществ затрудняют либо исключают возможность применения методов биологической очистки.

Применение широко известных технологий утилизации (сжигание, в том числе и каталитическое), для многих соединений неприемлемо по экологическим мотивам, поскольку трудно контролировать процесс образования токсичных продуктов: например, оксидов серы, азота и др. Кроме того, эти технологии требуют больших энергетических затрат на испарение воды, дополнительных устройств для предотвращения выбросов пыли и аэрозолей. В то же время требуемый нормативами уровень очистки воды остается недостижимым, а само испарение воды приводит к резкому увеличению габаритов устройств (1 $м^3$ воды эквивалентен 1240 $м^3$ пара при нормальных условиях) и загрузки катализатора, что фактически делает переработку больших объемов растворов невозможной. Выделение исходных веществ для дальнейшего использования при наличии большого числа компонентов в растворе часто экономически неэффективно. В подобных случаях наиболее целесообразными способами утилизации сточных вод и

растворов являются процессы окисления в жидкой фазе (процессы «мокрого» окисления), которые могут быть осуществлены при повышенных температуре и давлении без испарения воды. Эти процессы можно интенсифицировать в присутствии специально сконструированных твердых катализаторов.

В настоящее время опубликовано много работ, посвященных каталитическому окислению веществ в жидкой фазе как в докритических условиях, так и в суперкритической воде (т.е. вблизи или выше термодинамической критической точки $T = 647{,}3$ K, $p = 217{,}6$ атм). Однако, несмотря на такие преимущества, как высокая скорость процессов окисления различных соединений и отсутствие операции с транспортированием вещества, метод окисления в суперкритической воде пока является фактически невостребованным, так как для его применения необходимы крайне высокие капитальные вложения (от 3 млн фунтов стерлингов и более на установку производительностью 10 $м^3$/ч) и эксплуатационные расходы (стоимость переработки 1 $м^3$ раствора составляет 25-30 фунтов стерлингов).

Окисление веществ в водных растворах при давлении ниже 70 атм, напротив, является бурно прогрессирующей областью прикладного катализа, что связано с возможностью достижения высоких нормативных показателей очистки сточных вод и создания каталитически активных материалов. Процессы очистки в этом случае позволяют перерабатывать широкий круг загрязняющих веществ (все классы органических соединений, в том числе N-, O-, Cl-, S-содержащие, неорганические N-, S-содержащие соединения) с высокой эффективностью утилизации и имеют другие экологические, экономические и технологические преимущества.

За последние 15 лет в мире создано около 300 установок очистки стоков и растворов с использованием этого метода, позволяющего снизить температуру процесса глубокого окисления большинства веществ до 100-250 °С по сравнению с окислением в газовой фазе (400-500 °С), исключить стадию испарения воды, образование токсичных выбросов, особенно при дожигании галоген- и азотсодержащих веществ.

В отделе технологий каталитических процессов Института катализа СО РАН им. Г.К.Борескова в последние годы выполнены исследования реакций окисления как модельных растворов кислород-, хлор- и азотсодержащих веществ, так сточных вод предприятий пищевой (кислородсодержащие соединения), нефтехимической (сернистые соединения), химической (аммиак, сернистые соединения) промышленности. Начальные концентрации исходных растворов от 0,1 до 60 г/л, pH от 6 до 14. В качестве катализаторов были испытаны различные типы углеродных материалов: платинопалладиевые нанесенные на углерод катализаторы, типичные катализаторы газофазного окисления (металлические и металлоксидные нанесенные); нанесенные сульфиды металлов – в реакции окисления сульфида натрия.

Использование созданных твердых катализаторов позволяет очистить стоки от неорганических и органических веществ путем превращения N- и O-органических соединений в азот, углекислый газ и воду, т.е. осуществить процесс полной минерализации растворенных компонентов, при которой сернистые соединения превращаются в сульфаты, а галогенсодержащие образуют соответствующие кислоты:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O;$$

$$RN + nO_2 \rightarrow CO_2 + N_2 + H_2O;$$

$$S^{2-} + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$$

$$2NCS^- + 6O_2 \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 2SO_4^{2-}$$

$$RCl + nO_2 \rightarrow CO_2 + Cl^- + H_2O.$$

Экспериментально установлено следующее:

- Окисление азотсодержащих органических соединений на углеродсодержащих катализаторах протекает без образования аммиака и NO_x, селективность образования диазота и N_2O существенно зависит от текстурных характеристик катализатора. Среди катализаторов различной природы наи-

большей активностью и селективностью обладают катализаторы на основе графитоподобного углерода сибунита и рутенийуглеродные системы; типичные катализаторы газофазного глубокого окисления в водных растворах проявляют низкую активность и нестабильность.

- Окисление аммиака на катализаторах сибунит и рутений-сибунит протекает с образованием молекулярного азота и воды; при этом в газовой и жидкой фазах не было обнаружено оксидов азота и соответствующих ионов.
- Окисление хлорсодержащих веществ (дихлорэтана, хлороформа) протекает в температурной области 220-240 °С с образованием CO_2 и HCl (в следовых количествах обнаружены уксусная и соответственно муравьиная кислоты).
- Окисление сульфида натрия в сульфат натрия в щелочной среде протекает в присутствии различных типов сибунита при температурах 100-120 °С селективно и с высокими скоростями (в миллисекунды).

Проведенные исследования показали, что большинство исследованных соединений (азот-, галоген-, кислородсодержащих) как в модельных растворах, так и в изученных образцах промышленных стоков могут быть управляемо конвертированы в экологически безопасные продукты в водных растворах в присутствии разработанных катализаторов на основе углеродных систем при температурах от 100 до 250 °С и давлении 10-60 атм.

Технология очистки может реализована в варианте непрерывного процесса окисления, либо в варианте с периодической сорбцией и последующим окислением в водной фазе. При окислении хлорсодержащих веществ процесс проводят в щелочной среде, что позволяет связывать соляную кислоту в виде растворимых солей. Длительные ресурсные испытания показали высокую эффективность разработанных каталитических систем для решения экологических проблем утилизации и переработки водных стоков и растворов в различных сферах применения: и в основных, и во вспомогательных технологических процессах.

Данное исследование проведено при поддержке Министерства образования РФ – грант № 02.01.039 по теме: «Инженерная защита окружающей среды в промышленно-энергетическом комплексе на основе каталитических технологий», программа «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» (раздел 207.02 «Проблемы экологического мониторинга и безопасности окружающей среды»).