

УДК 66.011; 544.4.032.7

Козлова М.М.¹, Марков В.Ф.^{1,2}, Маскаева Л.Н.^{1,2}
(¹Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
²Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КАТИОНИТА КУ-2×8 ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

В настоящее время на атомных электростанциях стремительно возрастают объемы отработанных ионообменных смол, которые представляют собой гетерогенные отходы низкого уровня активности. Такие смолы необходимо перерабатывать с целью снижения негативного воздействия на окружающую среду. Традиционные технологии утилизации отработанных ионообменных смол являются относительно дорогостоящими и в ряде случаев вызывают образование взрывоопасных продуктов [1, 2]. Эффективным способом переработки отработанных смол является окислительная деструкция. Перспективной технологией утилизации отработанных смол может быть процесс Фентона, который способствует окислению органических соединений под действием пероксида водорода. В качестве каталитической добавки чаще всего используют соли двухвалентных переходных металлов, в частности соли железа(II) [3].

В данной работе проведены комплексные кинетические исследования безкаталитической и каталитической окислительной деструкции сульфокислотного катионита КУ-2×8 с использованием реакции Фентона.

Безкаталитическое окисление катионита 5–25 % раствором пероксида водорода проводили при температурах 348–368 К. Установлено, что наибольшее влияние на повышение скорости окислительной деструкции катионита оказывает увеличение температуры процесса (рис. 1а). При этом варьирование концентрации пероксида водорода значительно не изменяет скорость окисления катионита.

При проведении каталитической окислительной деструкции катионита 20 % раствором пероксида водорода с добавлением 0.001–0.005 ммоль/л сульфата железа(II) отмечено повышение скорости разложения в условиях относительно низких температур – от 323 до 348 К (рис. 1б).

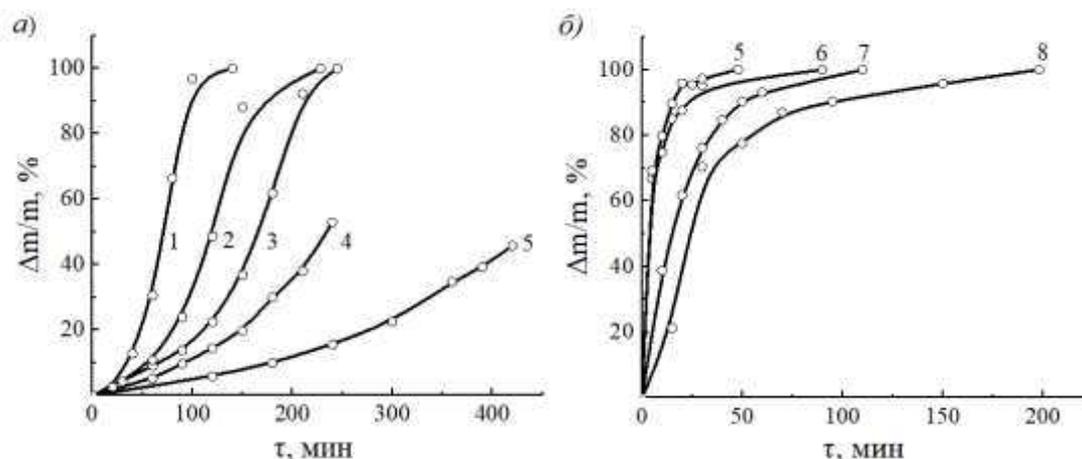


Рисунок 1 – Кинетические кривые относительной потери массы катионита КУ-2×8 в 20% H₂O₂ (а) и с добавлением 0.003 ммоль/л FeSO₄ (б) при температуре, К:
368 (1), 363 (2), 358 (3), 353 (4), 348 (5), 343 (6), 333 (7), 323 (8)

Рассчитаны значения энергии активации реакции безкаталитического окисления катионита пероксидом водорода, находящиеся в диапазоне 132.46–141.96 кДж/моль. Добавление катализатора FeSO₄ снижает значения энергии активации до 40.9–67.1 кДж/моль. Полученные значения энергии активации во всех случаях соответствуют процессам, протекающим в кинетической области.

Исследовано изменение морфологии гранул катионита КУ-2×8 в процессе окислительной деструкции. На рис. 2а видно, что поверхность гранул катионита до окисления пероксидом водорода гладкая и недеформированная. На рис. 2б и 2в показано, что после окисления катионита наблюдаются локальные изменения на поверхности смолы: гранула изменила свою форму, объем и покрылась трещинами. Представленные изменения могут возникать вследствие разрушения поперечных связей катионита в процессе окислительной деструкции, что вызывает уменьшение его механической прочности.

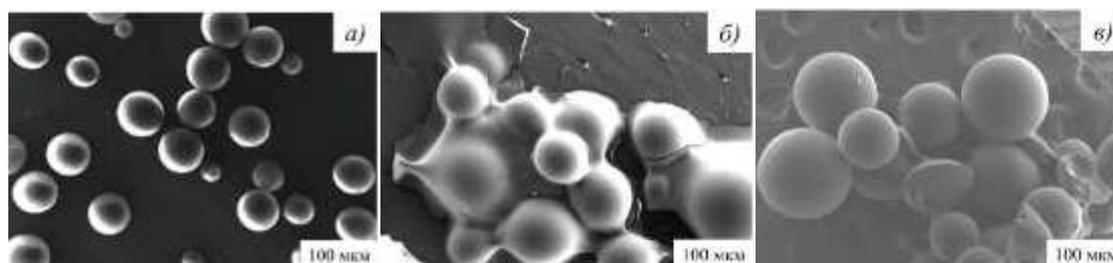


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения поверхности катионита КУ-2×8 до окисления (а), после воздействия 20% пероксидом водорода (б) и с добавлением 0.005 ммоль/л FeSO₄ (в)

Проведен анализ продуктов окисления катионита КУ-2×8 методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии. В результате безкаталитического разложения катионита были идентифицированы следующие соединения с вероятностью подобия более 90%: нонадекан, эйкозан, дибутилфталат, генейкозан, докозан, тетракозан, 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол), 7-кето-листохолевая кислота, гексатриаконтан, тетратетракоктан, тетракоктан, пентакозан (рис. 3а). При этом сразу три пика соответствуют генейкозану (27.087, 30.270, 34.016 мин), тетратетракоктану (39.522, 48.892, 51.286 мин) и тетракоктану (44.141, 46.273, 54.005 мин).

При добавлении катализатора FeSO₄ с вероятностью подобия более 90% установлено присутствие большинства приведенных выше соединений (рис. 3б). Однако интенсивность пиков со временем выхода 19.886, 24.237, 27.089, 30.281 и 34.854 мин по сравнению с безкаталитическим разложением снижается при повышении интенсивности пиков тетратетракоктана и тетракоктана.

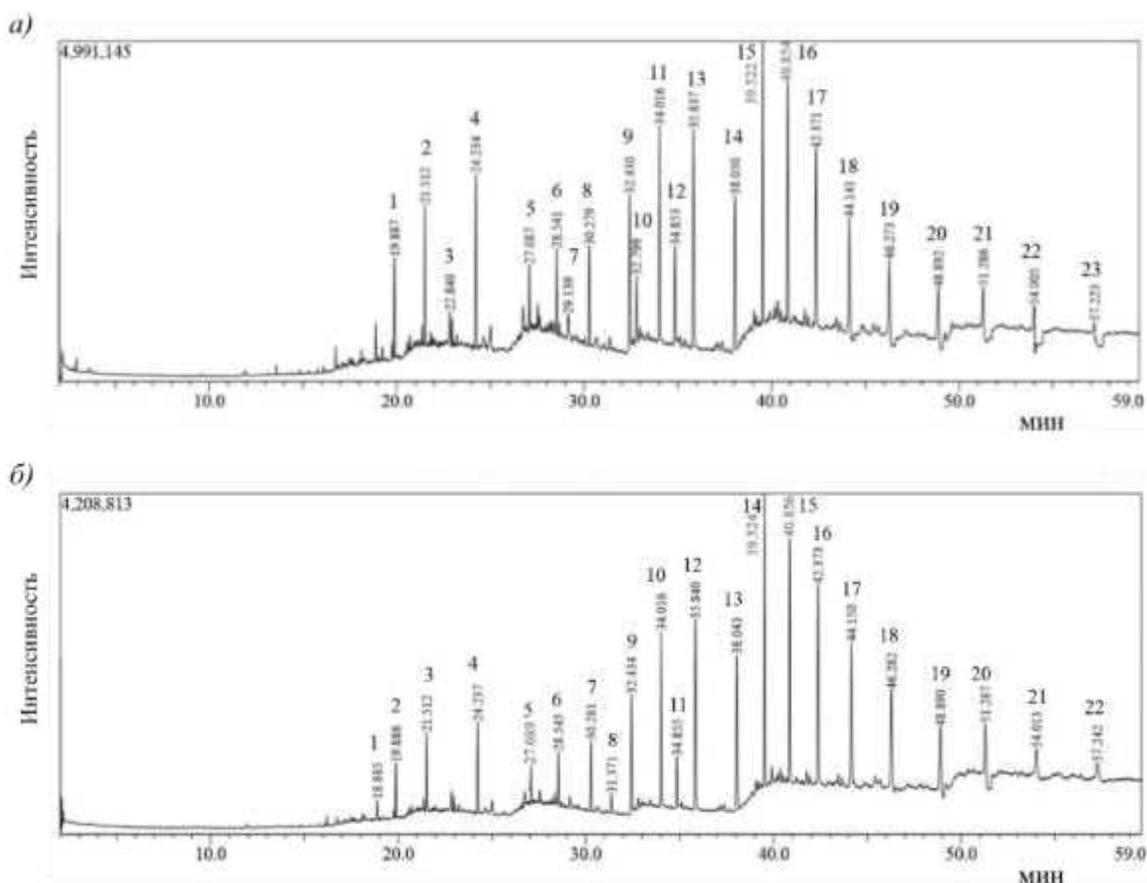


Рисунок 3 – Масс-хроматограммы продуктов окисления катионита КУ-2×8 10 % раствором H₂O₂ (а) и 5 % раствором H₂O₂ с добавлением катализатора FeSO₄ (б)

Таким образом, по результатам масс-хроматографического анализа продуктов безкаталитического и каталитического окислительно-го разложения катионита установлено, что преобладают соединения класса алканов. Однако в продуктах, полученных в процессе безкаталитического окисления, обнаружены также соединения класса фенолов, при добавлении катализаторов заметно повышается интенсивность пиков высокомолекулярных соединений, таких как тетратетраконтан и тетраконтан.

Проведенные исследования продемонстрировали возможность практически полной безкаталитической и каталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 с использованием водного раствора пероксида водорода. Полученные результаты могут быть использованы для создания экономически эффективной технологии утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смольников, М.И. Проблемы утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций (обзор) / М.И. Смольников, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, А.Е. Бобылев, О.А. Мокроусова // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – В. 3. – С. 119–134.
2. Wang, J. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry / J. Wang, Z. Wan. // Progress in Nuclear Energy. – 2015. – V. 78. – P. 47–55.
3. Babuponnusami, A. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment / A. Babuponnusami, K. Muthukumar // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2014. – V. 2. – P. 557–572.