

Degradace komplexačních činidel pomocí ozonizace

Ing. Pavel KŮS, Ing. Anna ČERNÁ, Mgr. Semen GOGULIN, Mgr. Shamsul Azim Muhammad KHAN, Ing. Sára DOUBRAVSKÁ, Centrum výzkumu Řež s.r.o.

Souhrn

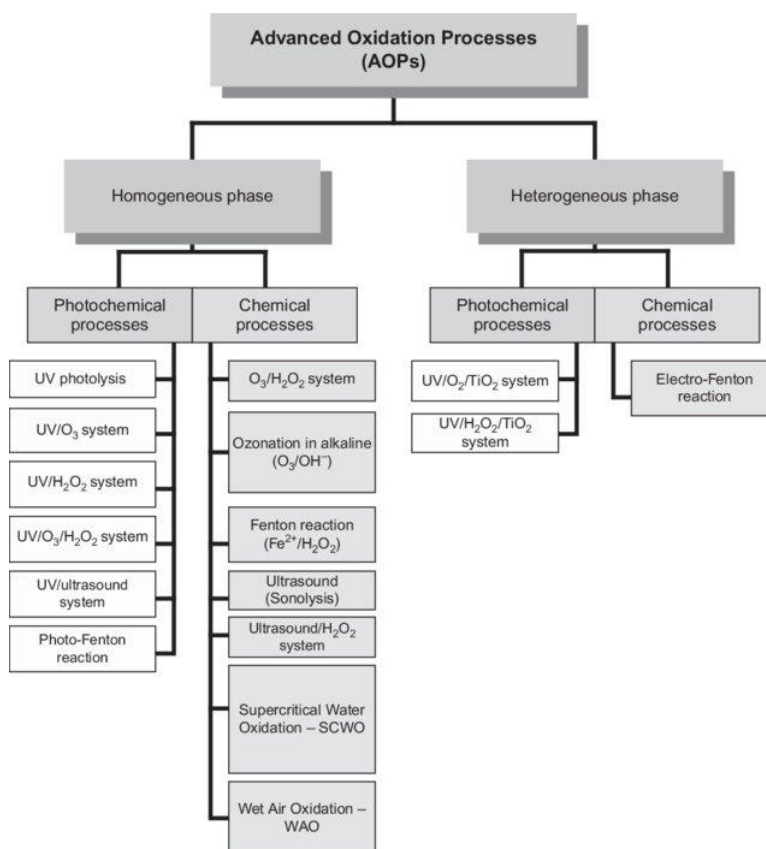
Ozonizace se řadí mezi pokročilé oxidační procesy (AOP - advanced oxidation processes) a s výhodou se využívá při snižování organického zatížení. V předkládaném příspěvku bude ukázáno využití ozonizace v jaderném průmyslu, konkrétně při předúpravě vody před dalším zpracováním např. nanofiltrací/ultrafiltrací. Cílem příspěvku bude ukázat možnosti využití ozonizace při degradaci komplexačních činidel – kyseliny šťavelové/citronové a EDTA za různých experimentálních podmínek.

Klíčová slova: Ozonizace, komplexační činidla, AOP's

Úvod

Pokročilé oxidační procesy

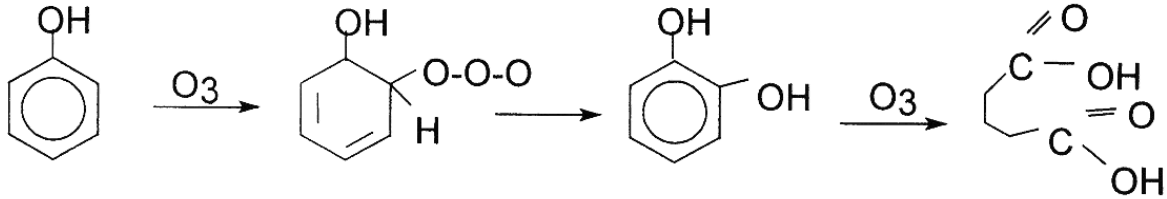
Pokročilé oxidační procesy (AOP = advanced oxidation processes) lze zařadit mezi fyzikálně-chemické metody pro odstraňování převážně organických látek z vod. Metoda není selektivní, dokáže odstranit od mastných kyselin, přes aromáty po hormony. Tyto procesy využívají principu vzniku velmi reaktivního radikálu, který naruší nebo rozbije vazby v molekule. Nejčastěji je tímto radikálem hydroxylový ($\cdot\text{OH}$). Podle vzniku radikálu se dělí AOP do několika základních typů, (katalytické, dle reakci s ozónem, fotochemické, elektrochemické a fyzikální), viz. Obr. 1.



Obr. 1 Příklad pokročilých oxidačních procesů¹

Ozonizace

Předložený příspěvek bude dále popisovat pouze jeden proces – ozonizaci. Jednoduchý příklad (Obr. 2) ukazuje reakci ozonu s fenolem, kdy vzniká kyselina adipová. U organických látek dochází k podobným reakcím, kdy oxidace může pokračovat dále na nižší organické kyseliny. V ideálním případě vznikne z organické látky oxid uhličitý a voda.

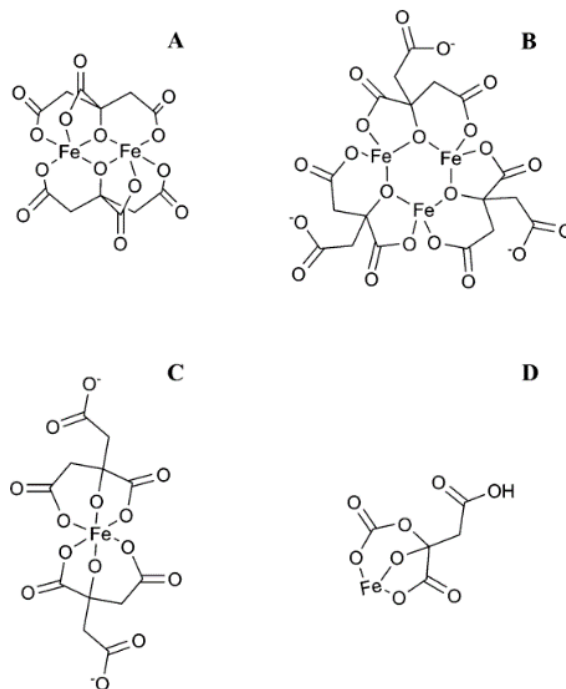


Obr. 2 Příklad reakce ozonu s fenolem

Komplexační činidla - dekontaminace

I přes speciální technologie a materiály, které jsou v jaderných elektrárnách používány, dochází k poškození zařízení či ke vzniku koroze na površích zařízení. Vzhledem k tomu, že korozní vrstva je kontaminovaná radioaktivními izotopy ^{58}Co , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{95}Zr , atd. je nutné tuto vrstvu odstranit. Tím dojde k zabránění šíření kontaminace do okolí a snížení radiační zátěže obsluhy. Pomocí chemické dekontaminace můžeme odstranit korozní vrstvu.

Jako dekontaminační činidla jsou používány komplexotvorné kyseliny, např. kyselina citrónová, kyselina šťavelová nebo EDTA. Někdy jsou tyto kyseliny známé pod pojmem chelatační či komplexační činidla. Kyseliny stabilizují kationty kovů, v našem případě i radionuklidy kovů. Vzniká tak stabilní komplex (Obr. 3), který je rozpustný ve vodě.

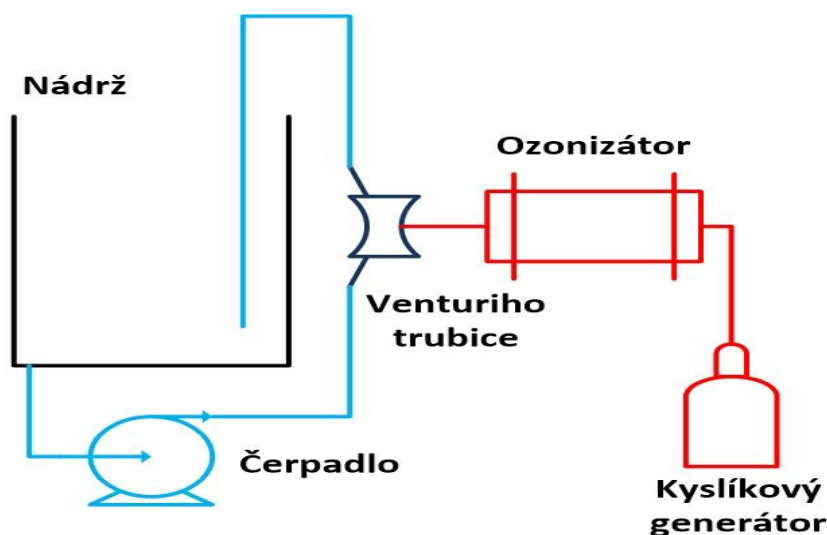


Obr. 3 Příklad komplexů Fe s kyselinou citrónovou

Ačkoliv komplexační činidla na jedné straně dokáží relativně dobře povrchy jaderných reaktorů dezaktivovat či dekontaminovat, tak na druhé straně zabraňují účinné sorpci na ionexových či sorpčních materiálech. Z tohoto důvodu je nutné komplexy kovu rozložit a tím uvolnit daných kationt kovů. Následně je umožněn proces či využití membránových technik za účelem zpracování kapalných radioaktivních odpadů.

Experimentální uspořádání

Pro testování rozkladu organických látek byla použita průtočná aparatura, která obsahovala retenční nádrž o maximálním objemu 10 litrů, čerpadlo o průtoku 250 l/hod a Venturiho trubici. Přes tuto Venturiho trubici vstupoval proud plynného ozonu, který byl před tím vyroben v ozonizátoru (až 7 g/hod). Jako zdroj kyslíku pro výrobu ozonu byl kyslíkový koncentrátor (90%). Celá sestava je znázorněna na Obr. 4.



Obr. 4 Sestava pro ozonizaci

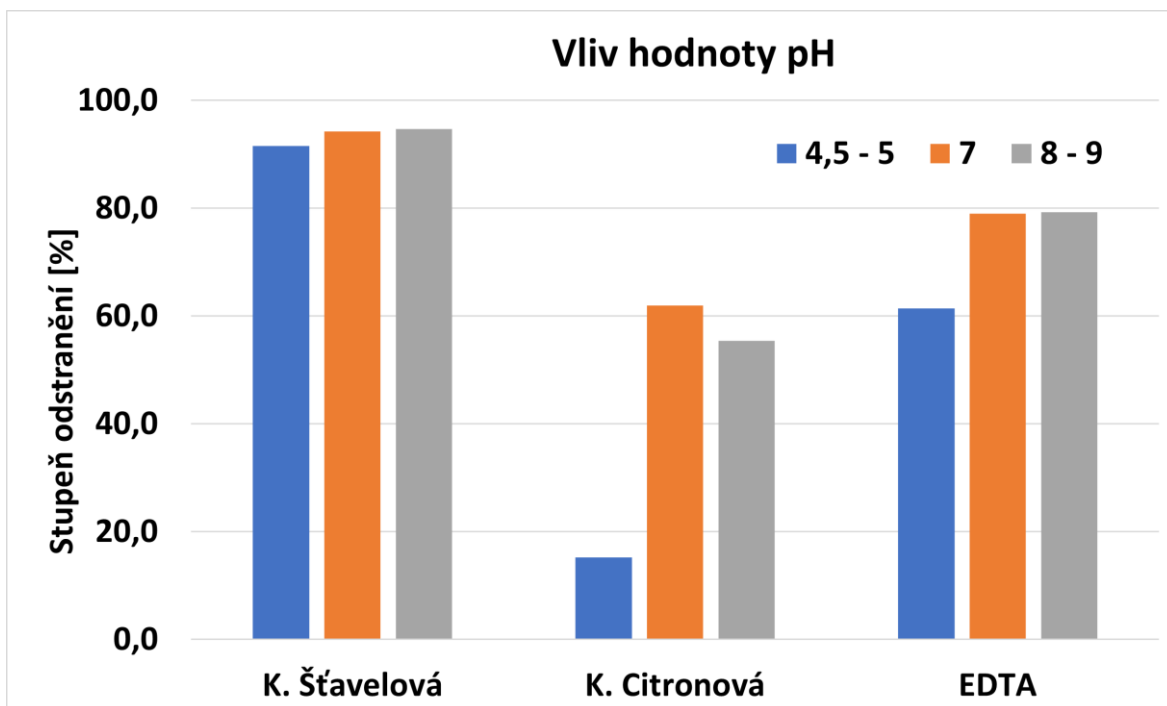
Jako komplexační činidla za účelem testování degradace pomocí ozonu byly vybrány tři chemikálie a to EDTA, kyselina šťavelová a citronová. Z každé této chemikálie byl připraven roztok (2,5 l) o koncentraci 1 g/l. Do roztoku byla přidána kyselina boritá, jako chemikálie, která se vždy vyskytuje v radioaktivních roztocích. Takto připravené roztoky byly nality do aparatury, ve kterém se na ně působilo vyrobeným ozonem. Doba experimentu byla vždy 180 minut.

K hodnocení účinnosti byl použit parametr TOC (celkový organický uhlík). Degradace byla brána jako úbytek organického uhlíku ve vstupním roztoku a po skončení experimentu (po 180 minutách).

Výsledky a diskuze

Vliv hodnoty pH

Byly testovány tři hodnoty pH (4,5 – 5), kyselé (7), zásadité (8,5 – 9). Výsledné hodnoty oxidace organických látek ukazuje Obr. 5.

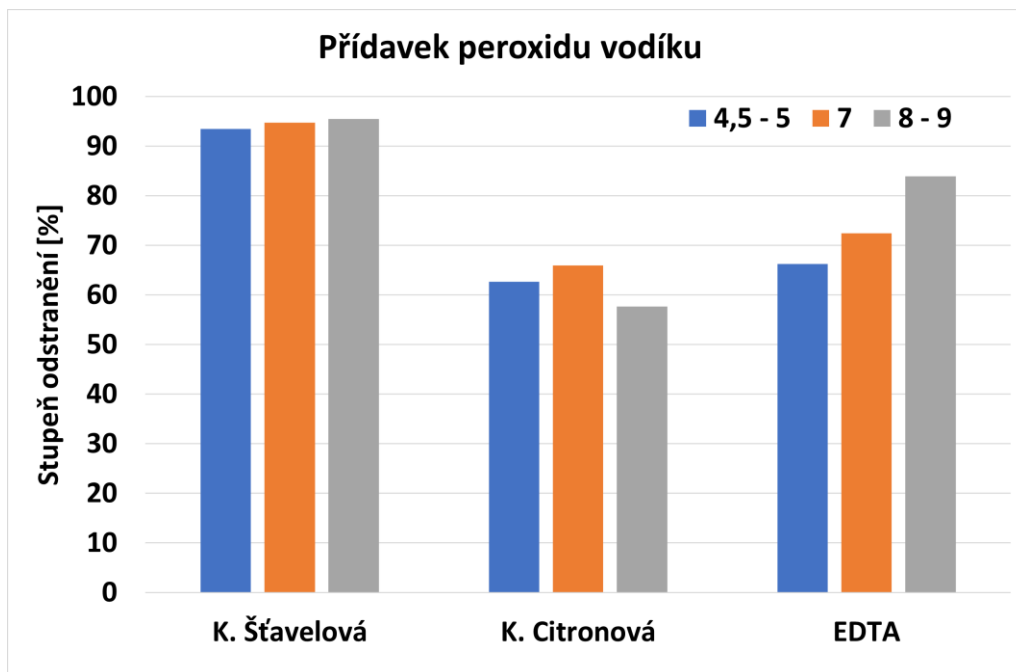


Obr. 5 Vliv hodnoty pH na účinnost degradace

Jak ukazují výsledky, nejvíce citlivá na ozon je kyselina šťavelová, která se rozkládá až z 90 %, resp. z hlediska parametru TOC nedošlo k odstranění 10 % organického uhlíku. Tento rozklad kyseliny šťavelové byl účinný při všech hodnotách pH. Jinak tomu bylo u kyseliny citronové, která se rozkládá velmi špatně v kyselé oblasti pH (došlo k rozkladu pouze 15 % hodnoty TOC). Při vyšších hodnotách pH, v neutrálním, resp. Alkalickém pH, došlo ke zlepšení, kdy se rozložilo 62 % resp. 55 %. I u EDTA byl podobný průběh, kdy v kyselém prostředí došlo nejnižšímu rozkladu a to ze 60 %. Při neutrálním, resp. alkalickém pH došlo k velmi podobné hodnotě degradace – 80 %.

Vliv přídavku peroxidu vodíku

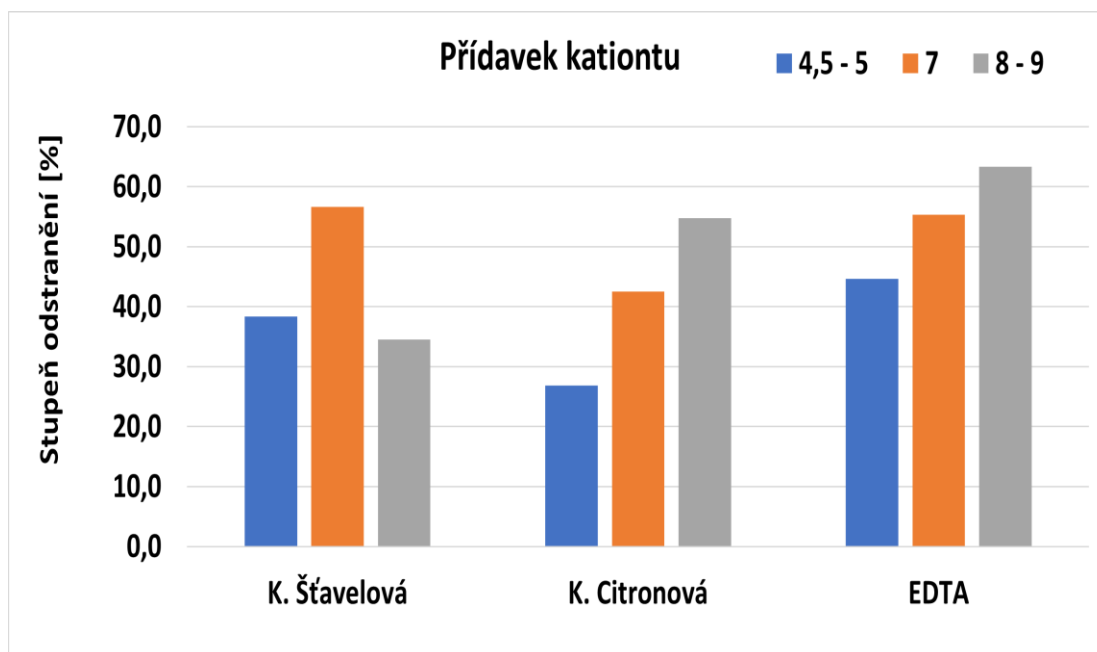
Byly testovány tři hodnoty pH (4,5 – 5), kyselé (7), zásadité (8,5 – 9). Výsledné hodnoty oxidace organických látek ukazuje Obr. 6. Do každého vstupního experimentu byl před spuštěním nadávkován 30% peroxid vodíku. Toto množství bylo pro všechny experimenty stejné - 2,5 ml.



Obr. 6 Vliv přídavku peroxidu vodíku na účinnost degradace

I v tomto případě se ukázalo, že nejvíce citlivá na ozon je kyselina šťavelová, která se rozkládá až z > 90 %, resp. z hlediska parametru TOC. Tento rozklad kyseliny šťavelové byl účinný při všech hodnotách pH. U kyseliny citronové došlo ke zlepšení v porovnání se samotnou kyselinou a degradace byla při všech hodnotách pH okolo 60 %. U EDTA účinnosti degradace byly velmi podobné jako bez přídavku peroxidu vodíku.

Vliv přídavku kationtů kovů



Obr. 7 Vliv přídavku kationtu kovu na účinnost degradace

Nejnižší hodnoty odstranění TOC byly naměřeny u experimentů s přídavkem kationtu, v našem případě Fe^{3+} , kdy do vstupního roztoku bylo přidáno 50 mg/l Fe^{3+} . U všech tří zkoušených chemikálií došlo ke snížení účinnosti degradace. Největší rozdíl je patrný u kyseliny šťavelové, kdy degradace klesla na <60 % při všech hodnotách pH. U kyseliny citronové a EDTA byl podobný trend, ve kterém se ukázalo, že v kyselém prostředí se rozložilo cca 28 % a 45 % EDTA, v neutrálním prostředí došlo

k degradaci 42 % kyseliny citronové a 55 % EDTA. V alkalickém prostředí byla účinnost nejvyšší – u kyseliny citronové to bylo 55 % a u EDTA 62 %.

Závěr

Byly provedeny experimenty se třemi chemikáliemi a byla testována účinnost odstranění těchto chemikálií pomocí ozonu, který byl do systému přiváděn pomocí Venturiho trubice. Byly provedeny tři druhy experimentů – samotné organické kyseliny, s přidavkem peroxidu vodíku a s přidavkem kationu kovu – Fe^{3+} . Při porovnání jednotlivých experimentů se ukázalo, že neúčinnější je degradace samotných kyselin. Přídavek peroxidu vodíku a kationtu železa snižují účinnost degradace, kde největší rozdíl byl v případě kyseliny šťavelové. Tento rozdíl byl až 50 % při porovnání degradace samotných látek.

Poděkování

Tento příspěvek byl podpořen z projektu TAČR - TK04020087 - Využití ultrafiltrace a nanofiltrace při zpracování kapalného radioaktivního odpadu.

Použitá literatura

1. *Andrzej K. Biń & Sylwia Sobera-Madej (2012): Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment, Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, 34:2, 136-139*
2. *Silva, X. L. K., M.C. Parkin, R. Cammack, R.C. Hider, Iron(III) citrate speciation in aqueous solution. Dalton Transactions 2009.*