

Degradace vybraných organických kyselin pomocí ozonizace

Anna Sears, Quynh Trang Nguyenová, Pavel Kůs, Thi Minh Do, Semen Gogulin

Centrum výzkumu Řež, Hlavní 130, Husinec-Řež, 250 68, Česká republika

anna.sears@cvrez.cz

Souhrn

Komplexotvorné organické kyseliny jsou běžně využívány jako dekontaminační prostředky v jaderném průmyslu, nicméně jejich přítomnost v kapalných radioaktivních odpadech může významně komplikovat konvenční způsoby zpracování, zejména v případě sorpčních či membránových procesů. Tato studie představuje část projektu zaměřeného na zhodnocení efektivity ozonizace jako pokročilého oxidačního procesu pro rozklad komplexotvorných organických kyselin obsažených v kapalných radioaktivních odpadech. Jako reprezentativní příklady dekontaminačních a komplexačních činidel byly vybrány kyselina citronová, kyselina šťavelová a ethylendiamintetraoctová kyselina (EDTA). Pro hodnocení účinnosti degradace byly sledovány celkové hodnoty organického uhlíku (TOC) a chemické spotřeby kyslíku ($CHSK_C$). Hlavním cílem bylo zhodnotit možnost využití ozonizace pro rozklad těchto sloučenin při různých podmínkách (pH, množství ozonu, doba ozonizace). Výsledky jednoznačně ukázaly, že kyselina šťavelová je nejcitlivější na degradaci ozonem při testovaných podmínkách. Naopak kyselina citronová prokázala značnou odolnost vůči degradaci pomocí ozonu. Celkově výsledky této studie poukazují na slibný potenciál ozonizace jako metody pro účinnou degradaci organických kyselin, což z ní může činit perspektivní volbu pro předúpravu odpadních vod nejen v jaderné energetice.

Klíčová slova: ozonizace, komplexotvorné organické kyseliny, zpracování kapalných odpadů

Abstract

Complexing organic acids are commonly used as decontamination agents in the nuclear industry; however, their presence in liquid radioactive waste can significantly complicate conventional processing methods, especially in the case of sorption or membrane processes. This study represents part of a project to evaluate the effectiveness of ozonation as an advanced oxidation process for decomposing complexing organic acids contained in liquid radioactive waste. Citric acid, oxalic acid and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) were representative decontaminating and complexing agents. Total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) values were monitored to evaluate the efficiency of degradation. The main goal was to evaluate the possibility of using ozonation to decompose these compounds under different conditions (pH, amount of ozone, ozonation time). The results showed that oxalic acid is the most sensitive to ozone degradation under the tested conditions. Conversely, citric acid has shown considerable resistance to ozone degradation. Overall, the results of this study point to the promising potential of ozonation as a method for the effective degradation of organic acids, which can make it a promising choice for wastewater pretreatment not only in the nuclear power industry.

Key words: ozonation, complexing organic acids, liquid waste treatment

Úvod

V jaderném průmyslu hrají polykarboxylová organická komplexotvorná činidla, jako je kyselina citronová a šťavelová, stejně jako aminopolykarboxylová komplexotvorná činidla, jako je EDTA, zásadní roli v procesech dekontaminace. V důsledku toho lze tyto látky a jejich vedlejší produkty rozkladu nalézt v radioaktivních odpadech, zejména v nízkoaktivních kapalných radioaktivních odpadech (kRAO). Jejich přítomnost v kRAO představuje významnou výzvu pro postupy zpracování a odstraňování odpadů. Komplexotvorná činidla mohou narušit konvenční způsoby úpravy, jako jsou procesy iontové výměny nebo chemické srážení. Kromě toho mohou tato činidla negativně ovlivnit upravený odpad potenciálním zvýšením mobility, rozpustnosti a vyluhovatelnosti radionuklidů při kontaktu s vodou. [1][2] Například

EDTA může tvořit stabilní komplexy s aktinoidy, a kyselina citronová se stronciem nebo cesiem, což je činí mobilnějšími a tato zvýšená mobilita vyvolává obavy z možné migrace radioaktivních materiálů do životního prostředí. Proto je nezbytné zabývat se degradací komplexotvorných činidel jako předběžným krokem k efektivní úpravě a nakládání s RAO.

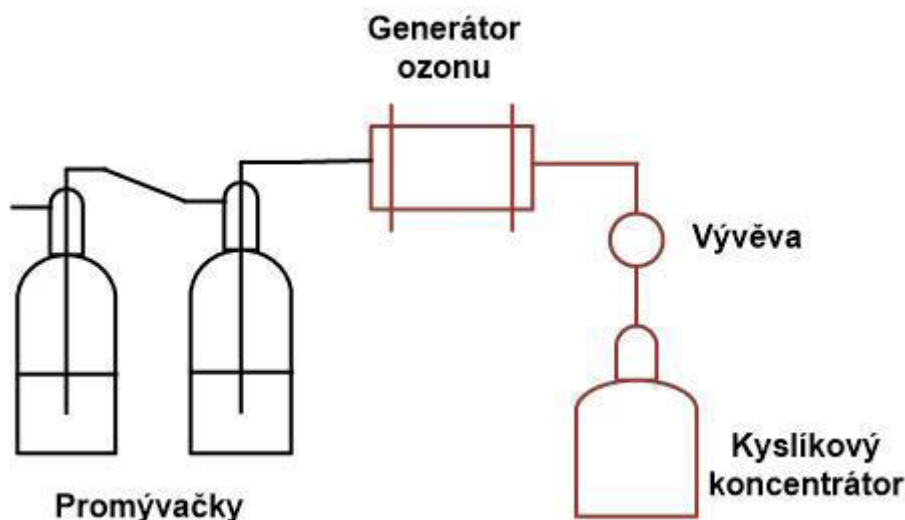
Ozonizace

Jedním z potenciálních přístupů k předúpravě radioaktivního odpadu obsahujícího organická komplexotvorná činidla je využití pokročilých oxidačních procesů (AOPs). AOP jsou fyzikálně-chemické procesy, použitelné k dezintegraci organických kontaminantů ve vodě nebo plynech. Principem procesů je působení energie (chemické, elektrické nebo radiační) na vodní systém, čímž vznikají vysoce reaktivní hydroxylové radikály ($\text{OH}\cdot$) nebo kyslíkové radikály ($\text{O}\cdot$). Tyto radikály slouží jako silná oxidační činidla, napadají a rozkládají organické látky na nižší organické rozkladné produkty nebo až na anorganické molekuly. Generování radikálů lze dosáhnout různými prostředky, včetně použití oxidačních činidel (např. O_3 , H_2O_2 , O_2), zdrojů energie (jako je UV záření) nebo přítomnosti katalyzátorů (např. TiO_2 , Fe ionty). Navzdory relativně vyšším požadavkům na elektřinu nabízejí AOP efektivní přístup k čištění odpadních vod, zejména k rozkladu odolných organických polutantů. [3][4]

Experimentální část

Stanovení produkce ozonu

V první části byly provedeny experimenty pro zjištění skutečné produkce ozonu generátorem PROFIZON-X (UVC Servis). Experimentální uspořádání pro tyto testy je zobrazené na Obr. 1.



Obr. 1 Experimentální uspořádání pro stanovení produkce ozonu

Plynný ozon byl přiváděn z generátoru ozonu do dvou za sebou řazených promývaček se 100 ml 0,2M roztoku KI. Před generátorem ozonu byla předřazena vývěva a kyslíkový koncentrátor. Do kyslíkového koncentrátoru byl přes filtrační jednotku přiváděn vzduch, který byl následně přes kompresor veden do molekulárního síta, kde docházelo k oddělení kyslíku a dusíku. Kyslík o koncentraci 90 % byl dále filtrován přes jemné síto a dále veden přes nádobku se silikagelem z důvod eliminace vlhkosti přes vývěvu do generátoru ozonu. Dusík byl z kyslíkového koncentrátoru odváděn oddělovacím ventilem. Experimenty byly provedeny při různém nastavení od 10 do 100 a doba přivádění ozonu do roztoku KI byla 5 minut. Ozon přiváděný do promývaček reagoval s obsaženým jodidem za vzniku jódu (1):

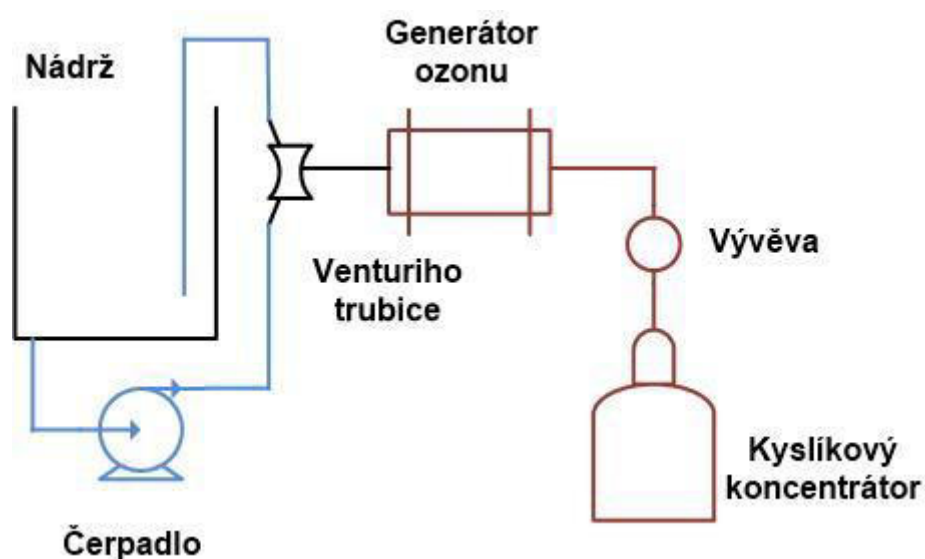


Následně byl roztok po okyselení 2M HCl (Lachner) titrován 0,05M roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Lachner) a ze spotřeby vypočítání množství ozonu.

Degradace organických kyselin

Ve druhé fázi byly testovány roztoky obsahující kyselinu boritou, citronovou, šťavelovou a EDTA (Lachner). V každém roztoku byla i kyselina boritá, jelikož je tato kyselina přítomná v kapalných radioaktivních odpadech z jaderných elektráren, kde se používá jako moderátor v primárním okruhu. Pro úpravu pH byla použit hydroxid draselný (Lachner). Všechny použité chemikálie byly analytické čistoty.

Experimenty byly prováděny na průtokové ozonizační laboratorní jednotce s čerpadlem o průtoku 250 l/hod. Plynný ozon byl dodáván z generátoru ozonu pomocí Venturiho trubice. Před ozonizátorem byl zařazen koncentrátor kyslíku a vývěva (Obr. 2). Byly testovány čtyři typy roztoků o objemu 2.5 litrů vždy při alkalickém a kyselém pH a při různé produkci ozonu (1, 4.5 a 9 g/hod). První roztok obsahoval kyselinu boritou a kyselinu citronovou, druhý obsahoval kyselinu boritou a kyselinu šťavelovou, třetí kyselinu boritou a EDTA a čtvrtý mix výše uvedených organických kyselin a kyseliny borité. Délka každého experimentu byla stanovena na 360 minut. V průběhu experimentu byly pravidelně odebírány vzorky pro následnou analýzu. K hodnocení účinnosti degradace byla použity parametry TOC a $CHSK_{Cr}$.



Obr. 2 Schéma aparatury pro ozonizaci organických kyselin

Analytické metody

Produkce ozonu byla stanovena standardní jodometrickou metodou. Hodnoty vodivosti a pH roztoků byly měřeny pomocí přístroje WTW pH/Cond 3320 (Xylem Analytics). Koncentrace TOC byla analyzována za použití Shimadzu TOC-V Analyzer (Shimadzu Corporation). Hodnoty $CHSK_{Cr}$ byly stanoveny pomocí standardní metody DIN ISO 15705 Kvalita vody – Stanovení indexu chemické spotřeby kyslíku.

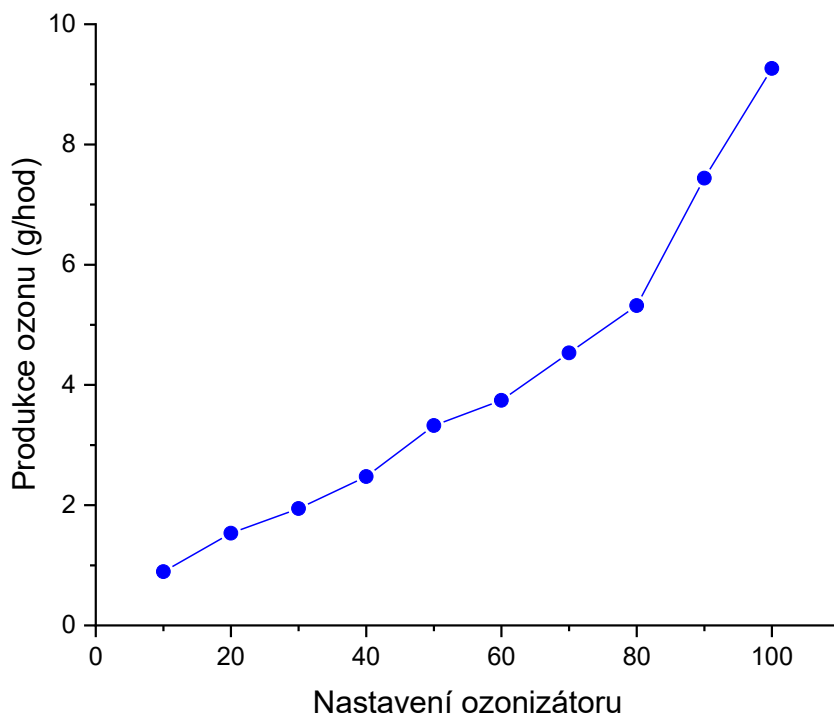
Účinnost degradace v případě TOC byla vypočtena pomocí vzorce (2):

$$\text{Účinnost degradace (\%)} = \left(1 - \frac{TOC_1}{TOC_0}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

Kde TOC_0 představuje celkovou koncentraci organického uhlíku v počátečním odpadním roztoku před ozonizací a TOC_1 představuje koncentraci po ozonizaci. Účinnost degradace v případě paragrafu $CHSK_{Cr}$ byla stanovena stejným způsobem.

Výsledky a diskuse

Produkce ozonu byla testována třikrát při všech nastaveních ozonového generátoru a hodnoty jsou zobrazeny na Obr. 4. Rozmezí produkce ozonu generátorem se pohybovalo od 1 g/hod do maximální hodnoty 9 g/hod.



Obr. 3 Produkce ozonu

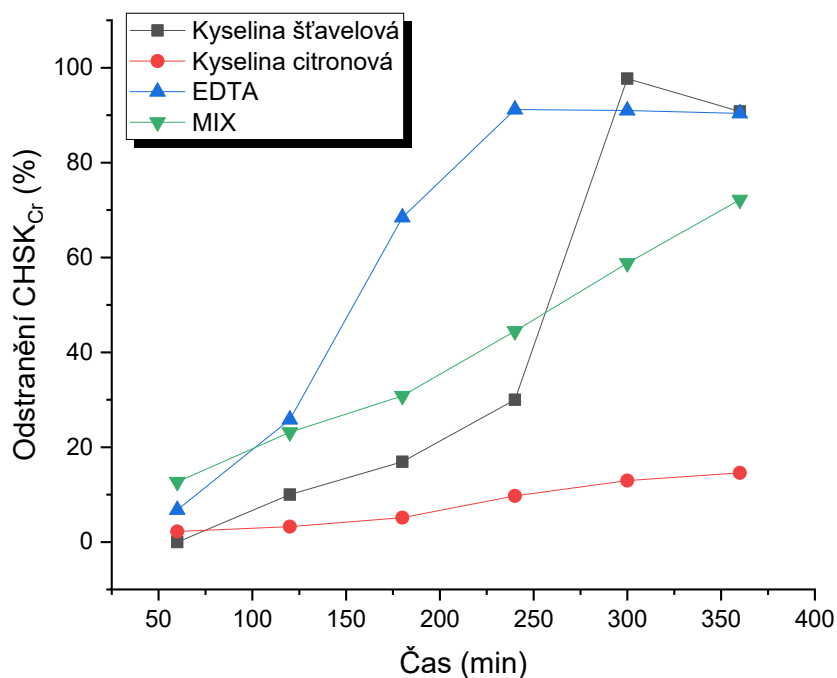
Byla zkoumána degradace jednotlivých organických kyselin pomocí ozonu. V případě degradace kyseliny šťavelové při nižších produkcích ozonu a v kyselém prostředí byla pozorována nízká účinnost degradace kyseliny, která ani po 360 minutách experimentu nedosahovala 20 % původní hodnoty TOC. V případě maximálního výkonu generátoru bylo i v kyselém prostředí dosaženo více jak 90% snížení hodnoty TOC. V alkalickém prostředí bylo snižování TOC hodnoty postupné ve všech třech koncentracích produkovaného ozonu. V případě střední a maximální produkce bylo dosaženo až 90 % snížení hodnoty TOC, nicméně v případě produkce ozonu 1 g/hod dosahovalo snížení TOC 70 %.

V případě EDTA při minimální produkci ozonu nebyl pozorován výraznější nárůst odstranění TOC a maximum na konci experimentu bylo 24 %. Při vyšších produkcích ozonu bylo dosaženo snížení hodnot TOC ze 70 % v případě produkce 4.5 g/hod a 95 % v případě maximální produkce ozonu. V případě alkalického prostředí byl trend obdobný a při minimální a střední produkci ozonu bylo snížení TOC hodnot mírně vyšší. U EDTA bylo tedy spíše pozorován vliv produkce ozonu na degradaci než pH prostředí. Zvýšení produkce ozonu významně zvyšuje účinnost degradace v kyselém i alkalickém pH prostředí.

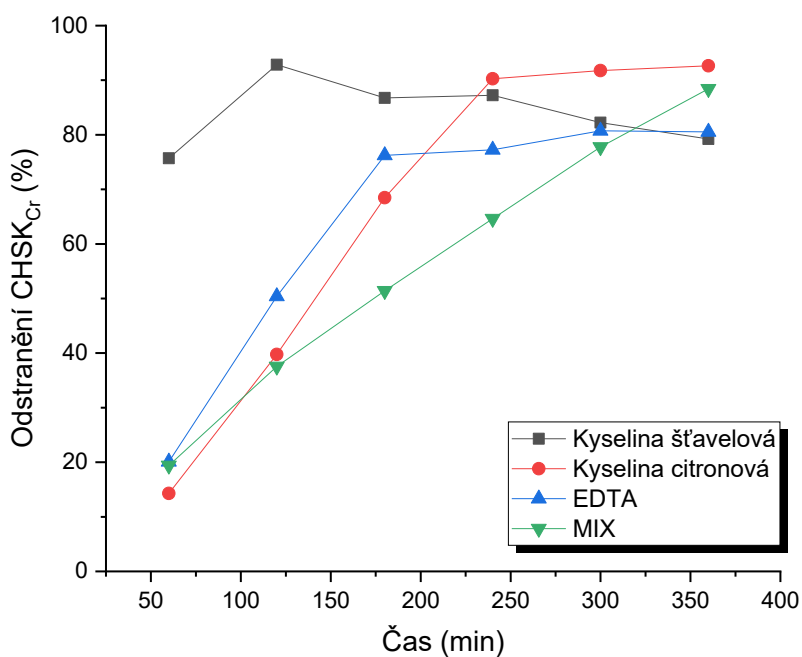
Kyselina citronová projevila značnou odolnost proti degradaci ozonem v kyselém pH kde i v případě nejvyšší produkce ozonu bylo dosaženo snížení TOC hodnot jen z 10 %. Naproti tomu v alkalickém pH bylo dosaženo obdobného snížení hladit TOC jako v případě předchozích dvou kyselin. Zvyšující se produkce ozonu výrazně zvyšuje účinnost degradace a při maximální produkci ozonu bylo TOC sníženo z 90 %.

V případě ozonizace mixu tří organických kyselin v kyselém prostředí při střední a nízké produkci nedošlo k žádnému snížení TOC úrovní a až při maximální produkci ozonu došlo k snížení TOC a to ze 70 %. V alkalickém prostředí byly výsledky obdobné, při střední produkci ozonu došlo k mírnému snížení TOC z 20 %. Odstranění 90 % TOC bylo dosaženo až při produkci ozonu 9 g/hod.

Hodnoty odstranění $CHSK_{Cr}$ korelovaly se zjištěnými hodnotami TOC. Průběh degradace kyselin jako parametr odstranění $CHSK_{Cr}$ v kyselém prostředí při produkci ozonu 9 g/hod je zobrazen na Obr. 4. Průběh degradace kyselin jako parametr odstranění $ChSK_{Cr}$ v alkalickém prostředí při produkci ozonu 9 g/hod je zobrazeno na Obr. 5.



Obr. 4 Průběh degradace kyselin jako parametr odstranění $ChSK_{Cr}$ v kyselém prostředí při produkci ozonu 9 g/hod.



Obr. 5 Průběh degradace kyselin jako parametr odstranění $ChSK_{Cr}$ v alkalickém prostředí při produkci ozonu 9 g/hod.

Závěr

Nejdříve byla stanovena skutečná produkce ozonu generátorem a na základě zjištěných hodnot byly pak následně provedeny experimenty při třech různých produkcích ozonu 1, 4.5 a 9 g/hod. Ze zjištěných výsledků lze konstatovat, že snížení TOC a CHSK_{Cr} parametrů bylo výrazně vyšší v alkalickém pH. V kyselém prostředí docházelo ke snížení při vyšších produkcích ozonu, nicméně kyselina citronová byla i při produkci ozonu 9 g/hod odstraněna jen z 10 %. U kyseliny šťavelové a EDTA byly sníženy hodnoty TOC a CHSK_{Cr} v případě střední a maximální produkce ozonu jak v alkalickém, tak v kyselém prostředí v rozmezí 70 až 90 %. Bylo zjištěno, že pH ozonizovaného roztoku významně ovlivňuje snižování TOC a CHSK_{Cr}. V procesu zpracování kapalných radioaktivních odpadů bude klíčové zjistit, která konkrétní organická kyselina je v kapalném odpadu přítomná.

Poděkování

Předkládané výsledky byly získány s využitím infrastruktury CICRR, která je finančně podporována MŠMT – projekt LM2023041 a se státní podporou Technologické agentury ČR v Programu THÉTA v rámci projektu č. TK04020087.

Použitá literatura

- [1] Quici, N., Morgada, M. E., Gettar, R. T., Bolte, M., & Litter, M. I. (2007). Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71(3–4), 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.09.001>
- [2] Hermosilla, D., Cortijo, M., & Huang, C. P. (2009). The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 637–646. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.020>
- [3] Tichonovas, M., Krugly, E., Jankunaite, D., Racys, V., & Martuzevicius, D. (2017). Ozone-UV-catalysis-based advanced oxidation process for wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(21), 17584–17597. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9381-y>
- [4] Leszczyński, J., & Maria, J. W. (2018). The removal of organic compounds from landfill leachate using ozone-based advanced oxidation processes. *E3S Web of Conferences*, 45. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184500046>