

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА В ПРОЦЕССАХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ АММОНИЙСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД



Трубникова Л.В.,

Байрачный Б.И., Майзелис А.А.,
Ставская Я.Ю.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

8-й МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СОТРУДНИЧЕСТВО ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ОТХОДОВ»
Харьков, Украина
2011

Источники NH_3 (NH_4^+)



Животноводство



Удобрения



Химическая промышленность



**Вулканические
источники**



**Обработка
металлов**

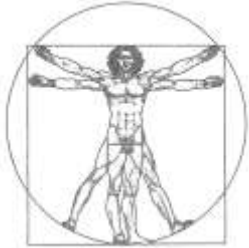


Сжигание дерева (1,2 г NH_3 /кг),
навоза (4-8 г NH_3 /кг), угля (65 %),
др. биомасс



**Пищевая
промышленность**

Токсичность NH_3 (NH_4^+)



Для человека:

неприятный запах, раздражает нашу дыхательную систему, кожу и глаза, способствует канцерогенезу

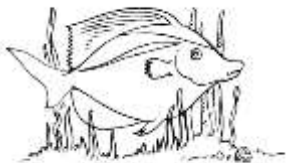


Для растений:

в больших количествах NH_3 вреден для растений, но в небольших количествах он необходим (для синтеза растительных белков)

Для рыб:

1 мг/дм³ NH_4^+ снижает способность гемоглобина рыб связывать кислород. Механизм токсического действия - возбуждение центральной нервной системы, поражение жаберного эпителия, гемолиз (разрыв) эритроцитов. Аммиак образуется также в организме рыб как конечный продукт азотистого обмена и выделяется через жабры.



Рыбохозяйственные ПДК:

свободного аммиака — 0,05 мг/л, аммония солевого (NH_4^+) — 0,5 — 1,0 мг/л,
нитритов — 0,08 — 0,2 мг NO_2 /л, нитратов — 2 — 3 мг NO_3 /л,
перхлората аммония — 0,044 мг ClO_4 /л.

Экологические проблемы использования NH_3 (NH_4^+)



- ❖ Эвтрофикация полунатуральных экосистем процесс ухудшения качества воды из-за избыточного поступления в водоем «биогенных элементов», в первую очередь соединений азота и фосфора
- $> \text{NH}_3$ (NH_4^+) → развитие фитопланктона → развитие зоопланктона → → $<$ прозрачности воды → гибель донных растений → гибель прочих организмов
- «летний замор»
- «зимний замор»
- анаэробный распад отмерших организмов в донном грунте с образованием таких сильных ядов, как фенолы и сероводород, и столь мощного «парникового газа» (по своему эффекту в этом плане превосходящего углекислый газ в 120 раз), как метан.



- ❖ Перестройка глобального парникового баланса
- ❖ Образование мелкодисперсных веществ в атмосфере
- ❖ Кислование почв
- ❖ Препятствие обеззараживанию воды



Немного истории

1980-е – понимание того, что осаждение атмосферного аммиака на чувствительной наземной экосистеме приводит к кислотанию почв и эвтрофикации.

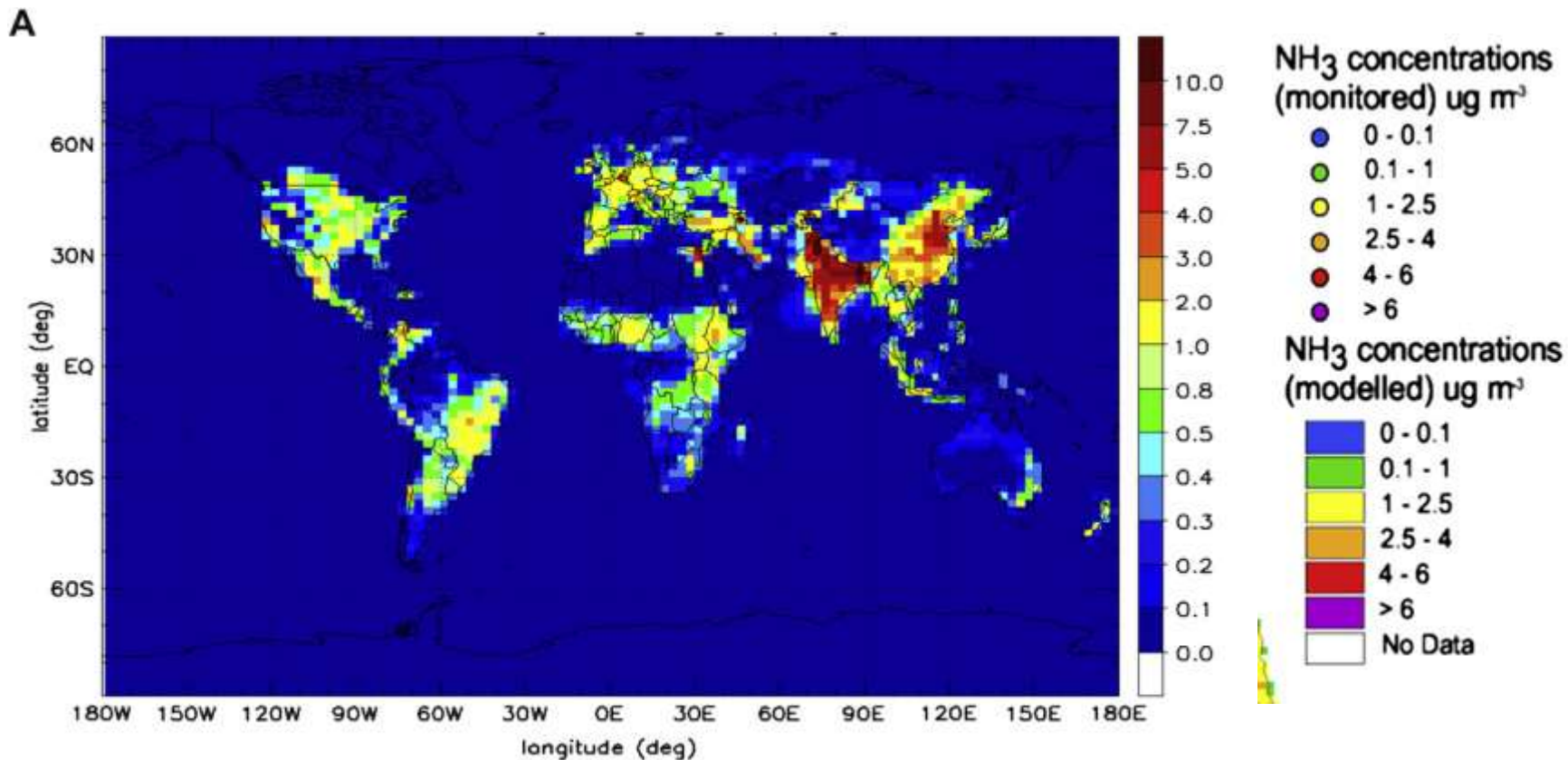
1990-е - понимание большего влияния аммиака, по сравнению с оксидами азота, на эвтрофический эффект по отношению к земному биологическому разнообразию.

Враждебность: $\text{NO}_3^- < \text{NH}_4^+ < \text{NH}_3$

Последние 25 лет – интенсивное изучение атмосферной химии NH_3 , который:

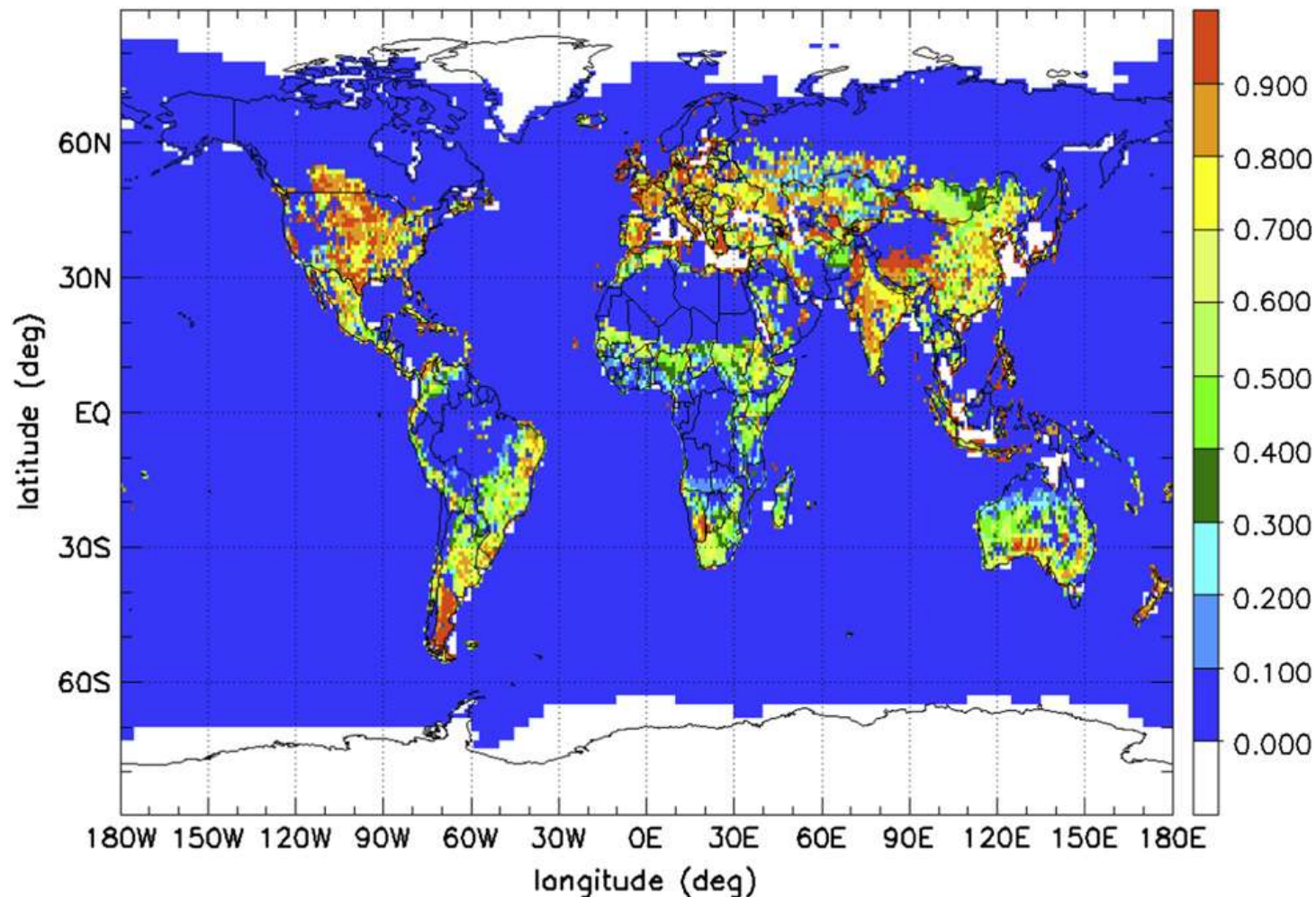
- катализирует атмосферное окисление SO_2 в SO_3
- единственный основной химикат, присутствующий естественно в тропосфере, играет важную роль в нейтрализации кислых загрязнителей (SO_x NO_x), поэтому влияет на выпадение кислотных дождей
- продукты этой нейтрализации, сульфаты и нитраты аммония – основные компоненты смога и влияют на прозрачность атмосферы и радиационный баланс земли.

Содержание аммиака в атмосфере



Оценочная концентрация аммиака в атмосфере ($\text{мг}/\text{м}^3$)

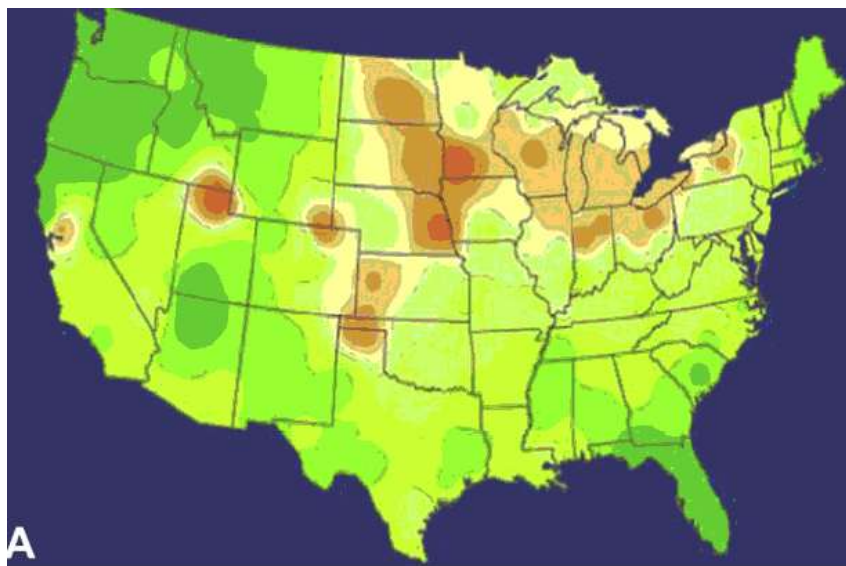
Вклад сельскохозяйственной деятельности



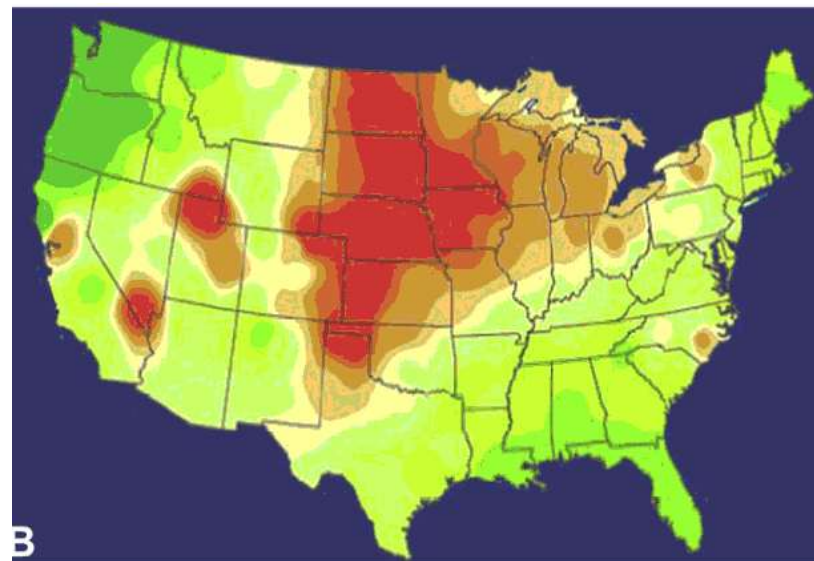
Отношение количества аммиака, выделяемого вследствие сельскохозяйственной деятельности, к общему содержанию аммиака.

Содержание аммиака в осадках (США)

1984–1986



2000–2002



Изменение концентрации солей аммония в осадках со временем
(по данным National Atmospheric Deposition Programme), mg NH_4 в dm^3

Способы обезвреживания от NH_3 (NH_4^+)

Методы:

удаления, деструкции, регенерации

- Продувка воздухом при высоких pH
- Отгонка
- Биологическая очистка
- Хлорирование
- Ионный обмен, адсорбция
- Электродиализ
- Электролиз

Преимущества электрохимических способов

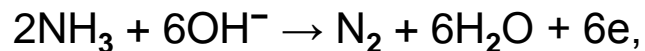
- ❖ отсутствуют вторичные отходы,
- ❖ простота в эксплуатации и контроле,
- ❖ осуществляется при низкой температуре.

Сфера использования реакции окисления NH_3 (NH_4^+)

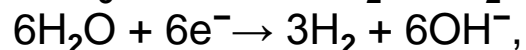
❖ Получение **водорода** в топливных элементах

Жидкий аммиак содержит в 1,7 раза больше водорода, чем жидкий водород того же объема.

В 2004-2005 годах предложена новая технология получения водорода:

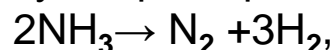


$$E^\circ = -0,57 \text{ В}$$



$$E^\circ = -0,62 \text{ В}$$

суммарная реакция:



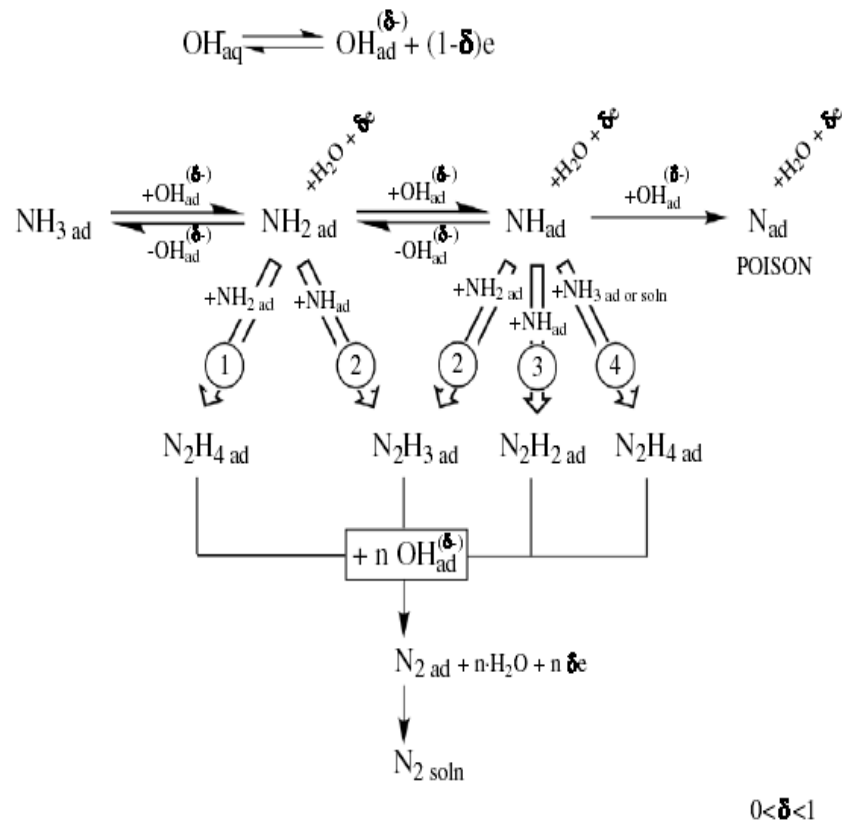
❖ Изготовление **сенсоров** на аммиак

Сенсоры на аммиак нужны в промышленности (автомобильная и химическая промышленность, производство холодильников и удобрений), сельском хозяйстве и медицине (диагностика таких болезней, как почечная недостаточность и диабет).



❖ **Обезвреживание** сточных вод

Механизм электроокисления аммиака

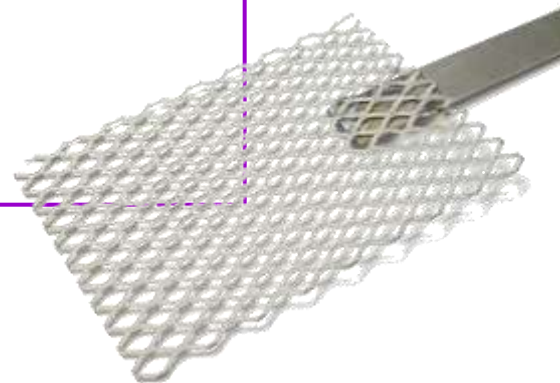


❖ Частичная дегидрогенизация частиц $\text{NH}_{2\text{ads}}$ и NH_{ads} приводит к формированию интермедиатов при образовании молекулярного азота, а образование адсорбированных атомов азота – к деактивации процесса окисления аммиака.

Электрокаталитически активные электроды

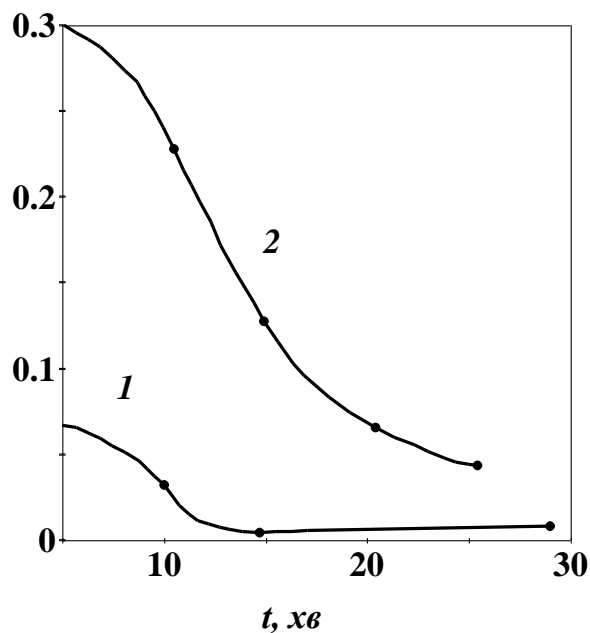


Pt, Ru, Pd, Ir, Rh, Au,
сплавы Pt
(Pt–Ir, Pt–Ir–Rh , Pt–Ru, Pt–Cu, Pt–Ni),
оксиды
(RuO₂, IrO₂)

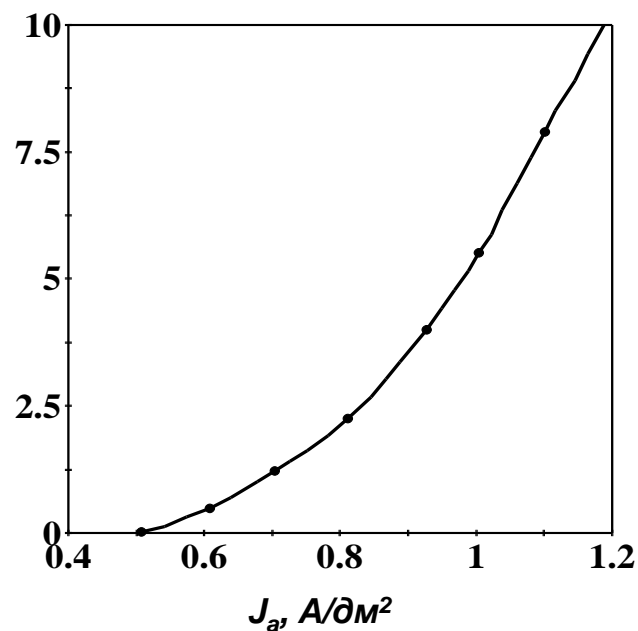


- ❖ Достаточно высокая стоимость анодного материала в сочетании с необходимостью увеличения площади поверхности анодов ограничивает возможность промышленной реализации процессов с такими анодами.

Растворение анодов из легированных сталей в 0,5 М (NH₄)₂SO₄



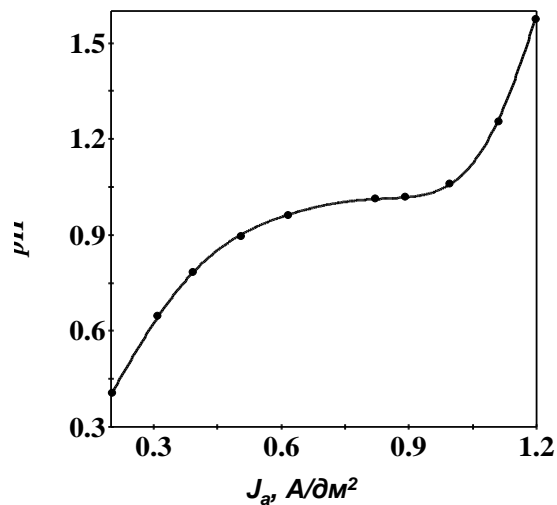
1 - сталь 04X17T,
2 - сталь 08X22H6T.
 $J_a = 60 \text{ mA/cm}^2$



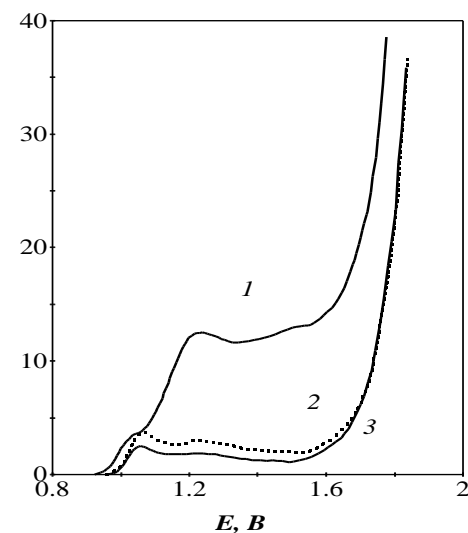
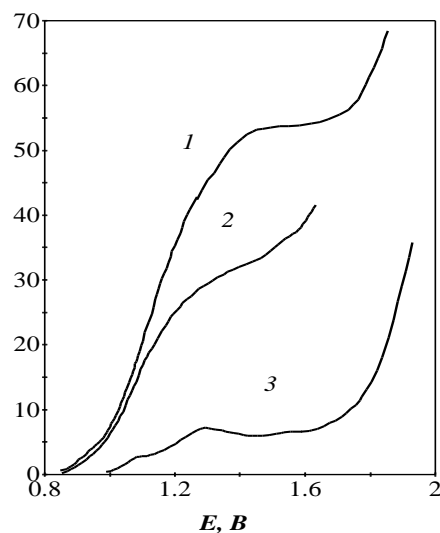
сталь 04X17T

Электроокисление аммиака на анодах из легированных сталей

Подкисление анолита



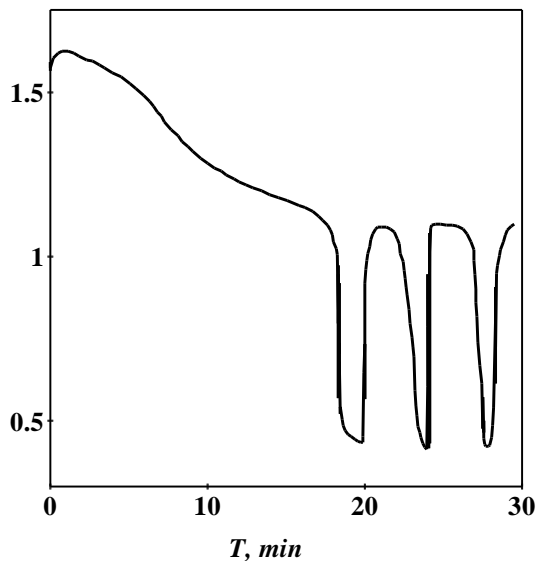
Анодные поляризационные зависимости



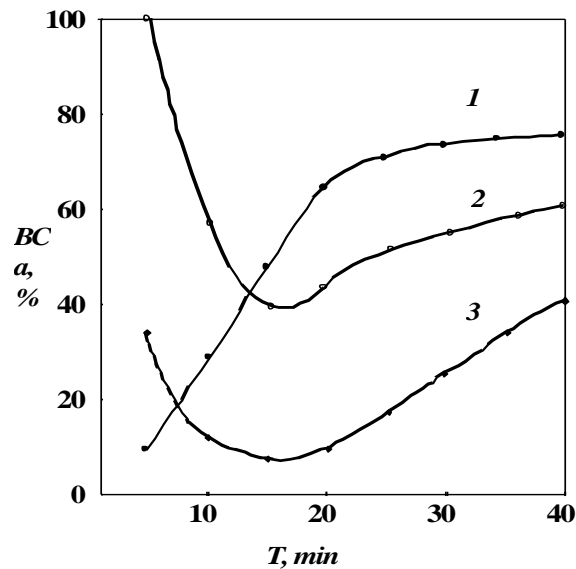
1 - в исходном растворе,
2- после 3,34 А·час /дм³,
3 – после 6,18 А·час /дм³

после $t_{кип}$ в течение,
МИН.:
1 – 2; 2 – 12; 3 – 22.

Растворение никеля в 0,5 М (NH₄)₂SO₄

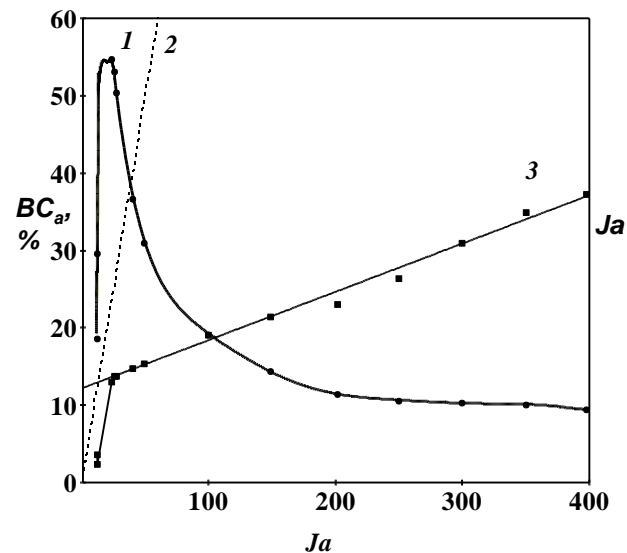


Хронопотенциограмма
растворения Ni ($I=250 \text{ A/m}^2$)



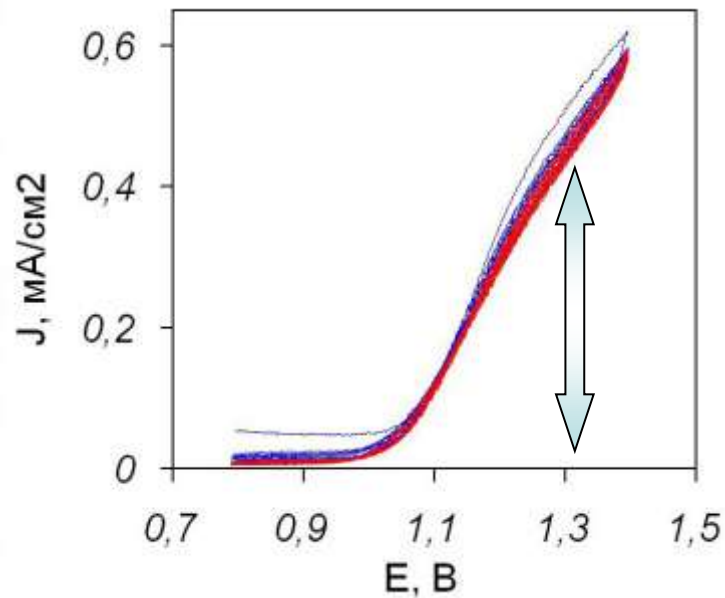
Анодная плотность
тока, A/m^2 :
1 – 20;
2 – 200;
3 – 400.

Изменение выхода по току
при растворении никеля

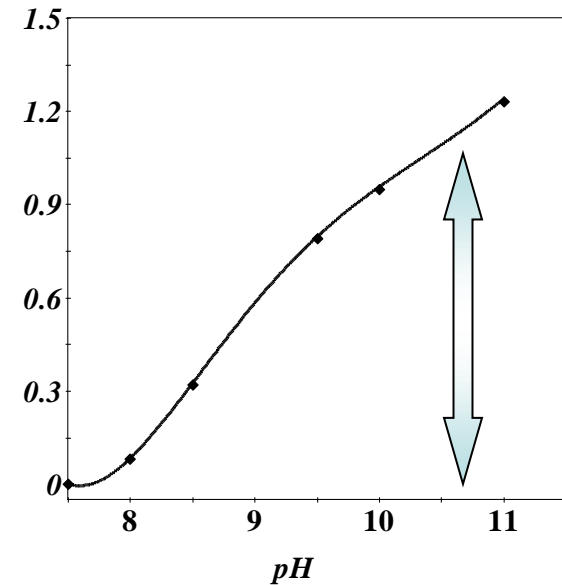


Анодный выход по току (1),
теоретическая (2) и практическая (3)
парциальная анодная плотность тока

Каталитическая активность $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ электрода



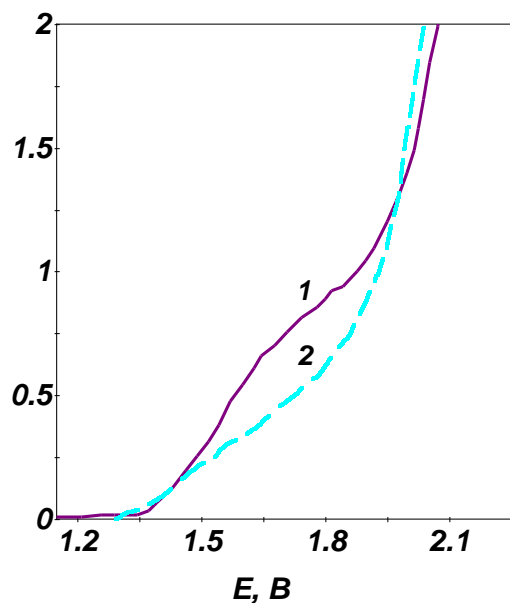
*Анодные циклические поляризационные
Зависимости в 1 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$*



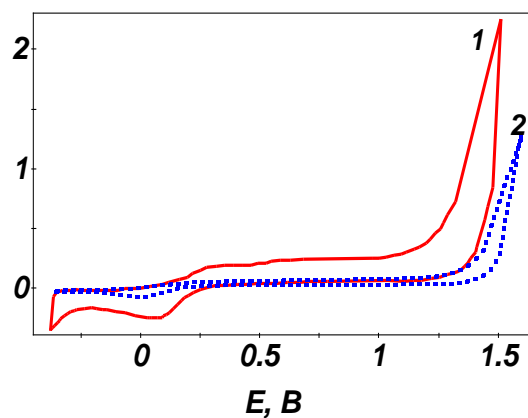
*$J_{\text{доп}}$ – pH зависимость
в растворе 5 г/л NH_4^+*

Каталитическая активность $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ электрода

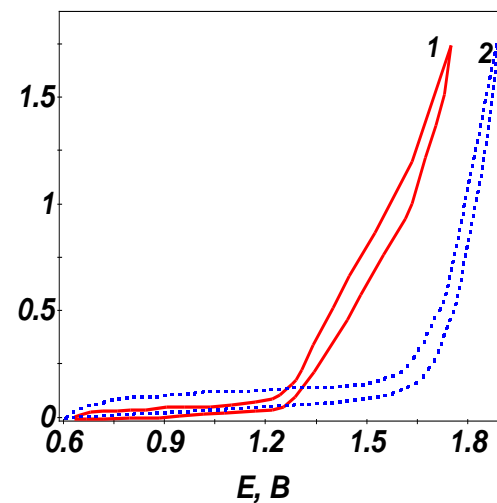
1 – 0,2 моль/дм³ NH_4OH + 0,5 моль/дм³ Na_2SO_4 ,
2 – 0,5 моль/дм³ Na_2SO_4 .



1 – исходная J_a -E на $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$,
2 – после 1 часа электролиза

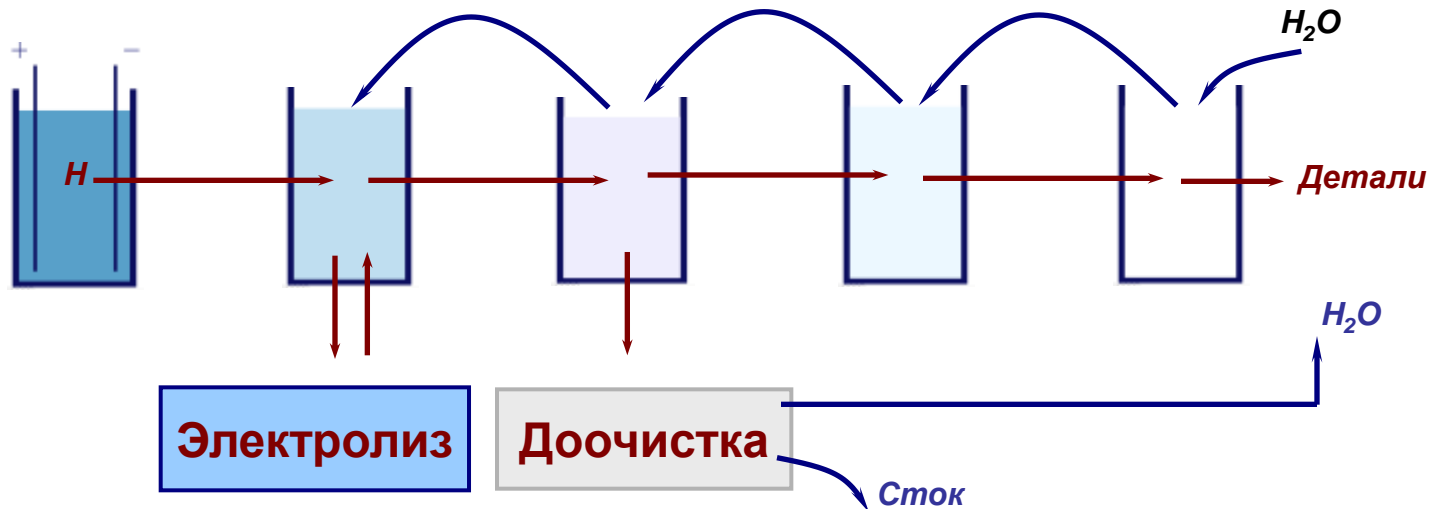


на платине



на $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

Комбинированные локальные схемы очистки



Уменьшение удельного расхода электроэнергии

Снижение нагрузки

$$V_{\text{оч.}} = (3 - 50) V_{\text{дооч.}} !$$

Схема электроокисления NH_3 (NH_4^+)



Варианты катодного процесса:

- ❖ Предварительное подщелачивание раствора,
- ❖ Извлечение металлов,
- ❖ Восстановление нитратов, нитритов

Выводы

Предложенный электрохимический способ электроокисления аммиака позволяет:

- ✓ проводить электролиз без использования драгоценных металлов,
- ✓ анодный процесс сочетать с катодной обработкой стока,
- ✓ в комбинированной схеме очистки осуществлять регенерацию сорбента.

Спасибо за внимание!

Дякую за увагу!

ご静聴ありがとうございました！

Thank you for attention!

Grazie per attenzione!

Gracias por atencion!

Merci pou attention!

**Danke fur die
Aufmerksamkeit!**

