

А. А. Гайфуллин, С. Н. Тунцева, Р. А. Гайфуллин,
Т. Н. Преображенская, Х. Э. Харлампиди

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ. СООБЩЕНИЕ 1

Ключевые слова: сточные воды, пероксидные соединения, разложение.

В статье представлены экспериментальные данные по разложению пероксидных соединений в среде сточных вод с применением физического, химического и физико-химического методов деструкции.

Keywords: waste water, peroxide compounds, the decomposition.

The paper presents experimental data on the decomposition of peroxide compounds in the environment of waste water by physical, chemical and physico-chemical methods of destruction.

Введение

На стадии окисления этилбензола совместного производства стирола и оксида пропилена (СОП) после отмытки оксида водой образуются сточные воды, содержащие пероксидные соединения. Пероксиды вследствие своей высокой химической активности отрицательно влияют на процесс биологической очистки стоков. Для устранения негативного воздействия на активный ил пероксидсодержащие сточные воды требуют предварительной очистки в локальных условиях.

Современное состояние технологии очистки сточных вод от пероксидных соединений подробно освещено в литературе [1-11]. В настоящей работе проведено сопоставление различных способов разложения пероксидов в среде реальных сточных вод производства СОП с целью выбора наиболее эффективного.

Экспериментальная часть

В работе использовали образцы реальных сточных вод производства СОП с концентрацией пероксидов 0,7-1,1 моль/л (2,4-3,7% в пересчете на H_2O_2) и значением pH 2,5-3,1, NaOH и Na_2SO_3 марки ч.д.а., гипохлорит натрия ГОСТ 11086-76 марки А, гипохлорит кальция ГОСТ 25263-82 марки А, сорт 1. Остаточную концентрацию пероксидов определяли методом йодометрического титрования. Степень разложения пероксидов рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{исх.} - C_{кон.}}{C_{исх.}} \cdot 100(\%)$$

где α – степень разложения, %; $C_{исх.}$ – исходная концентрация пероксидов в образце, моль/л; $C_{кон.}$ – конечная концентрация пероксидов в образце, моль/л.

Обсуждение результатов

Ранее проведенными исследованиями [12] установлено, что промывные воды содержат пероксид водорода и гидропероксид этилбензола (ГПЭБ) при их мольном соотношении 1:0,1.

В связи с тем, что концентрация пероксида водорода в стоках на порядок превышает концентрацию органического гидропероксида, в ходе исследо-

вания были испытаны известные методы деструкции пероксида водорода в среде сточных вод.

Разложение H_2O_2 на воду и молекулярный кислород является характерным свойством этого соединения, известным уже с момента открытия перекиси. Этот процесс может осуществляться различными способами. Свет, нагревание, щелочная среда и соприкосновение с окисляющими или восстанавливающими веществами ускоряют распад [13 - 15].

Для сравнительной оценки были выбраны следующие способы:

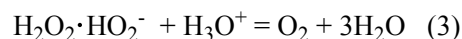
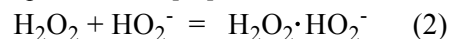
- термическое разложение;
- разложение под действием ультрафиолетового излучения;
- разложение озонированием;
- электрохимическое разложение;
- разложение в присутствии катализаторов;
- окислительно-восстановительное разложение;
- щелочное разложение.

Термическое разложение

Известно [13], что пероксид водорода представляет собой слабую кислоту, способную в водных растворах передавать протон воде:



Константа ионизации H_2O_2 в воде при 25°C равна $2,24 \cdot 10^{-12}$ и концентрация HO_2^- очень мала. Однако образование даже небольшого количества гидропероксид-аниона в присутствии молекулярной формы пероксида водорода приводит к медленному распаду H_2O_2 с образованием молекулярного кислорода и воды [16]:



Чистота воды имеет большое значение, поскольку примеси находящиеся в ней могут, как ускорять, так и замедлять термораспад.

Согласно [15] чистый пероксид водорода, не содержащий соединений щелочного характера и следов тяжелых металлов, термически устойчив. При 20°C разлагается около 0,5% в год.

Значительное увеличение скорости термического распада H_2O_2 наблюдается при нагре-

вании выше 70°C. В разбавленных растворах пероксид водорода не устойчив и самопроизвольно диспропорционирует на H_2O и O_2 .

Что касается сточных вод, то здесь, несмотря на низкую концентрацию пероксидов, термолиз протекает медленно и является линейной функцией от времени (рис.1). Даже после часового выдерживания образца при 90°C в запаянной стеклянной ампуле степень разложения составила 6,8%.

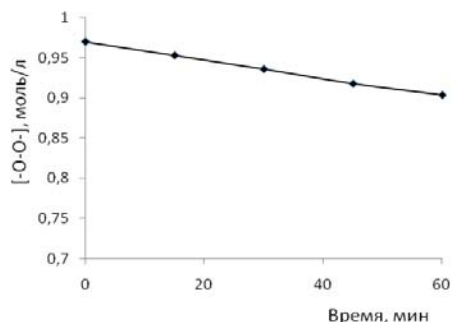
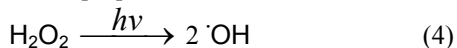


Рис. 1- Изменение концентрации пероксидов во времени ($T = 90^\circ C$).

По данным хроматографического анализа [17] сточные воды содержат примеси органических кислот – муравьиной, уксусной, пропионовой и бензойной. Они создают слабокислую реакцию среды (pH 2,5-3), которая обуславливает смещение равновесия реакции (1) и способствует значительному уменьшению концентрации HO_2^- - ионов. Однако не все из названных кислот способны оказывать стабилизирующее действие на H_2O_2 , более того, для этой цели пригодна лишь одна - бензойная кислота [13, 15]. Известно, что введение 0,1% бензойной кислоты в растворы пероксида водорода проявляет стабилизирующее действие даже при дистилляции растворов [13]. Концентрация бензойной кислоты в сточной воде составляет в среднем 0,12%, этим, вероятно, и объясняется значительная степень устойчивости H_2O_2 к термическому разложению в среде сточных вод.

Разложение под действием ультрафиолетового излучения

Известно, что фотоиницирующее действие пероксида водорода, обусловленное его способностью разлагаться под действием ультрафиолетового облучения, и протекающее с образованием гидроксильных радикалов [14]:



применяется в процессах фотохимической очистки воды.

Водный раствор пероксида водорода оптически прозрачен в видимой области спектра, в ультрафиолетовой области поглощение сильно возрастает с уменьшением длины волны, достигая максимума при $\lambda=185$ нм. Область поглощения разбавленных растворов H_2O_2 (~ 3% мас.) лежит между 312 и 248 нм. Учитывая вышеизложенное для ультрафиолетовой обработки пероксид-содержащих стоков использовали облучатель бактерицидный бытового ОББ-92 с лампой ДБ-15, являющейся источником жесткого ультрафиолета. Длина волны излучения ультрафиолетовой лампы – 253,7 нм.

Эксперименты по УФ-обработке стоков проводили следующим образом. Сточную воду с концентрацией пероксидов 0,7 моль/л помещали в чашку Петри и над ней устанавливали источник УФ-излучения. Интенсивность излучения составляла 0,16 Вт/см². Опыты проводили при комнатной температуре. В ходе исследования определялась зависимость глубины разложения пероксидов от отдаления источника излучения от зеркала воды, толщины облучаемого слоя и продолжительности облучения.

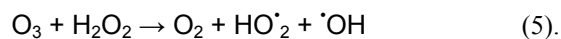
Результаты исследования показали, что отдаление источника УФ-излучения от зеркала воды в пределах 3-10 сантиметров при толщине облучаемого слоя 3 сантиметра не оказывает существенного влияния на эффективность разложения пероксидов. Так при 20 минутном облучении исследуемого образца степень разложения составила 43% и 37% соответственно. При увеличении толщины слоя с 3 до 6 сантиметров глубина разложения понижается с 43% до 14 % и практически не меняется при уменьшении толщины слоя от 3 до 1 сантиметра (43 и 45 % соответственно).

Максимальный эффект по степени разложения 83,7 % в серии экспериментов с УФ облучением сточных вод был получен при продолжительности облучения 60 минут, толщине слоя жидкости 2 см и удалении источника излучения от зеркала воды 3 см.

Следует отметить, что в процессе облучения стока ультрафиолетовыми лучами происходит частичное окисление органических примесей пероксидом водорода. При этом достигается снижение ХПК стока с 28 до 23 г/л.

Разложение озонированием

Высокая реакционная способность озона постоянно привлекает внимание специалистов, работающих в области водоподготовки и очистки сточных вод. В настоящее время имеется немало примеров эффективного применения O_3 для разрушения токсических примесей в сбросовых водах. Известно, что озон эффективно разрушает пероксид водорода [8, 13, 14]. При взаимодействии молекул озона с H_2O_2 образуются ОН-радикалы:



Озонирование сточных вод проводили в стеклянной колонке при комнатной температуре. Озоно-воздушная смесь подавалась в колонку через пористую стеклянную пластинку, впаянную в нижнюю часть колонки. Объем сточной воды, подвергаемой озонированию, составлял 0,1 л. Источником озона служил лабораторный озонатор «Озон-1М», снабженный системой очистки и осушки воздуха.

Результаты очистки стоков от пероксидов озонированием в кислой, нейтральной и щелочной средах свидетельствуют, что в кислой и нейтральной средах применение озона для разложения пероксидов неэффективно (табл. 1, опыт 1 и 2).

В этих условиях наблюдается непродуктивное расходование озона. Степень разложения при озонировании стоков с pH = 2,9 и pH = 7,1 со-

ставила 20,2 и 42,7% соответственно при продолжительности процесса 60 минут.

Таблица 1 - Разложение пероксидов озоном
 $([-O-O]_0=0,89$ моль/л, $[O_3]=6,7$ мг/л, расход ОВС – 0,5 л/мин)

№ опыта	pH	t, °C	Степень разложения, %		
			20 мин	40 мин	60 мин
1	2,9	21	5,6	13,5	20,2
2	7,1	22	6,7	23,4	42,7
3	9,2	25	47,2	56,2	62,9
4	12,0	23	86,1	100	100

Одним из методов активации процессов окисления озоном является повышение pH растворов. Установлено, что увеличение pH выше 10 единиц заметно повышает степень разложения пероксидов. Максимальная эффективность действия озона проявляется в условиях высокой щелочности. Так при pH=12,0 стопроцентная конверсия пероксидов достигается за 40 минут.

Расчеты показали, что полному разложению пероксидов соответствует расход озона 1,34 г на литр стока, при коэффициенте использования - 92%. Высокий расход озона можно объяснить тем, что значительная его часть идет на деструкцию органических загрязнений стока.

В щелочной среде гидроксильные ионы $HO^\cdot$ взаимодействуют с озоном с образованием радикалов $^\cdot OH$ и $O_2^{\cdot -}$. Эти радикалы вносят существенный вклад в последующее разложение органических примесей.

Рисунок 2 иллюстрирует изменение окисляемости (ХПК) сточных вод при озонировании в щелочной среде (pH=12).

Анализ проб сточных вод, выполненные до и после озонирования, показали понижение значения ХПК с 35,2 г/л до 20,1 г/л, т.е. на 45%.

Следовательно, применение метода озонирования позволяет улучшить качество стоков как по содержанию пероксидов, так и по показателю ХПК.

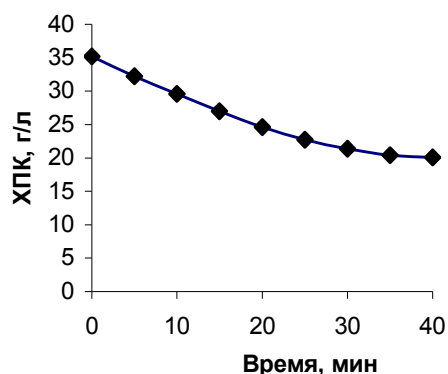


Рис. 2 - Изменение ХПК стока при озонировании
 $(T=23^\circ C, [O_3]=6,7$ мг/л, расход ОВС – 0,5 л/мин)

Электрохимическое разложение

Среди разнообразия методов электрообработки водных систем наибольшее применение в технологии обезвреживания стоков имеют методы электрохимический и электроката-литической деструкции. Одним из направлений электрохимической обработки является очистка сточных вод в электролизерах с растворимыми электродами - электрокоагуляторах [18, 19]. Метод электрокоагуляции используется для удаления взвесей минерального, органического и биологического происхождения, а также ионно- и молекулярно-растворенных в воде веществ. Электрохимический метод может применяться и для деструкции пероксида водорода [20].

Известно, что электрохимическая очистка сточных вод протекает наиболее эффективно при относительно высокой электропроводности. Пероксидсодержащие сточные воды производства СОП отвечают этому требованию, поскольку обладают достаточно высокой электро-проводимостью, обусловленной наличием в их составе разбавленных органических кислот (кислотность 0,15-0,25 г-экв/л). Этот факт послужил обоснованием целесообразности применения электрохимической обработки пероксид-содержащих сточных вод.

Электролиз сточных вод проводили при температуре 20-50°C и рабочем напряжении 5 В на стальных электродах (сталь 3) в течение 30-60 минут при плотности тока 0,3 а/дм². Объем воды, подвергаемый электролизу, составлял 1 литр.

Экспериментальные данные по электролизу сточных вод приведены в таблице 2. Из них следует, что электрохимическое разложение пероксидов может идти как в кислой, так и в нейтральной среде. Результаты опытов № 2, №4 и № 6 (табл. 2) свидетельствуют о распаде пероксидов и без подвода тока к электродам.

Таблица 2 - Разложение пероксидов при электролизе
 $([-O-O]_0=1,1$ моль/л)

№ опыта	t, °C	pH	Электрический ток*	Степень разложения, %		
				30 мин	45 мин	60 мин
1	50	3,1	+	100	100	100
2	50	3,1	–	96,4	98,6	99,1
3	50	7,0	+	98,9	99,2	99,4
4	50	7,0	–	34,5	41,1	60,0
5	20	3,1	+	60,9	67,3	71,8
6	20	3,1	–	32,7	33,6	36,4

* + - результаты получены при подключении тока;
 – - без подключения источника тока.

Наиболее вероятно, что разложение пероксидов в ходе электролиза протекает каталитически под действием ионов железа, переходящих в раствор в результате электрохимического растворения анода по реакции $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$ [19], при наложении на стальные пластины анодного потенциала от

внешнего источника тока. В отсутствии внешнего тока на электродах распад может идти на поверхности стальных пластин, либо электроды предварительно растворяются в реакционной среде, и далее следует гомогенный катализ разложения пероксидов в присутствии ионов железа. Химическое растворение стальных электродов происходит под действием пероксида водорода и низкомолекулярных органических кислот (муравьиная, уксусная) в соответствии с уравнением $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$ [13]. Как известно, пероксид водорода очень часто функционирует как растворитель металлов за счет своего окисляющего действия; так, кислый раствор пероксида водорода, по данным [13], может конкурировать в этом отношении с царской водкой.

Определенный вклад в снижение концентрации пероксидных соединений вносит электрохимическое разложение, которое в случае пероксида водорода сводится к осуществлению следующей реакции:



Сравнительный анализ результатов представленных в таблице 2 приводит к выводу о том, что на степень разложения пероксидов, в данной серии экспериментов, оказывает влияние температура, pH среды, а также вариант проведения опыта: с наложением или без наложения потенциала на электроды.

Результаты опытов 1 и 2 (табл.2) свидетельствуют, что в указанных условиях распада (50°C, pH=3,1) электрохимическая составляющая реакции разложения не существенна и составляет 1-4% от общей степени разложения при времени экспозиции 30-60 минут. Однако, при изменении pH с 3,1 до 7,0 (оп. № 3 и №4) и температуры с 50 до 20°C (оп. № 5 и №6) доля электрохимического разложения пероксидов значительно возрастает. Вероятно в опытах без наложения потенциала на электроды (№ 4 и 6) концентрация химически растворенного железа в воде не достаточна для эффективного разложения пероксидов. Наложение на электроды внешнего тока способствует, во-первых, повышению количества растворенного железа в воде и ускорению каталитического распада пероксидов, во-вторых, обеспечивает возможность протекания реакции электрохимического разложения.

Согласно данным таблицы 2 лучший результат по степени разложения достигается при 50°C и pH=3,1 (опыт №1). В этих условиях после 30-минутной экспозиции при плотности тока 0,3 а/дм² степень разложения достигает 100 %.

Важно отметить, что у электрохимического метода деструкции пероксидов имеется серьезный недостаток, заключающийся в загрязнении стоков ионами железа. Так, например, сточная вода в опыте №1 (табл. 2) после электрохимической обработки в течение 30 минут содержала около 2 г/л железа.

В настоящей статье представлены экспериментальные данные по разложению пероксидных соединений в среде сточных вод с применением физического, химического и физико-химического методов деструкции.

Далее в сообщении 2 будут рассмотрены методы каталитической и реагентной деструкции пероксидов.

Литература

1. Р.И. Шендерова, Г.К. Аكوпова, И.Б. Шахназарова, В.А. Линецкий, Химическая промышленность. 10, 746-747 (1972).
2. Р.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиди, Вестник Казанского технол. ун-та, 6, 84-88 (2008).
3. Пат. РФ 2264988 (2005).
4. Пат. США 3423330 (1969).
5. Авт. свид. СССР 906947 (1982).
6. Пат. РФ 2288168 (2006).
7. Авт.свид. СССР 426971 (1974).
8. Авт. свид. СССР 462805 (1975).
9. Пат. РФ 2048454 (1995).
10. Авт. свид. СССР 981247 (1982).
11. Пат. США 6004469 (1999).
12. В.Н.Ключкова, Т.Н. Преображенская, С.И. Гильманшина, А.А.Гайфуллин, ЖАХ, 53, 1, 53-56 (1998).
13. У. Шамб, Ч. Сеттерфелд, Р. Вентвор, Перекись водорода. Иностранная литература, Москва, 1958. 578 с.
14. Химия и технология перекиси водорода. Под ред. Г.А. Серышева. Химия, Ленинград, 1984. 200 с.
15. Перекись водорода и перекисные соединения. Под ред. М.Е.Позина. Гос. Науч.-Тех.-Издат., Ленинград, 1951. 476 с.
16. E.Abel. Monatsh, 83, 2, 422-439 (1952).
17. А.А. Гайфуллин, С.Н. Тунцева, Т.Н.Преображенская, Р.А. Гайфуллин, Х.Э.Харлампиди, Вестник Казанского технол. ун-та, 15, 26-30 (2011).
18. М.М. Назарян, В.Т. Ефимов, Электрокоагуляторы для очистки промышленных сточных вод. Виша школа, Харьков, 1983. 144 с.
19. Л.А. Кульский, П.П. Строкач, В.А. Слипченко, Е.И. Сайгак, Очистка воды электрокоагуляцией. Будівельник, Киев, 1978. 112 с.
20. М.М. Яковлев, В.В. Посконин, Альманах современной науки и образования, №5, 189-190 (2009).

© А. А. Гайфуллин - канд. техн. наук, доц. каф. общей химической технологии КНИТУ, gaifullin@kstu.ru; С. Н. Тунцева – соиск. каф. общей химической технологии КНИТУ; Р. А. Гайфуллин – канд. техн. наук, инженер I кат. каф. общей химической технологии КНИТУ; Т. Н. Преображенская – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; Х. Э. Харлампиди – д-р хим. наук, проф., зав. каф. общей химической технологии КНИТУ.