

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

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ. СООБЩЕНИЕ 2

Ключевые слова: сточные воды, пероксидные соединения, разложение.

В статье представлены экспериментальные данные по разложению пероксидных соединений в среде сточных вод с применением каталитического и реagenтного методов деструкции.

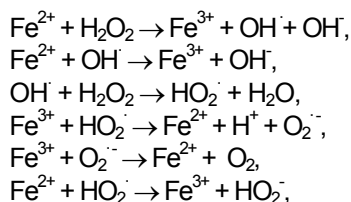
Keywords: waste water, peroxide compounds, the decomposition.

In the article experimental data on decomposition of peroxide compounds in the in sewage medium with using both catalytic and reagent methods of a distraction are presented.

Каталитические процессы в сфере охраны окружающей среды наиболее широкое распространение получили при обезвреживании газовых выбросов промышленных предприятий. В технологии водочистки их применяют крайне редко. Однако в практике очистки сточных вод от пероксидных соединений находят применение главным образом каталитические процессы [1-7].

Разложение пероксидов в присутствии катализаторов

Из литературы известно [8-10], что соли металлов переменной валентности в закисной или окисной форме каталитически ускоряют распад пероксида водорода. Наибольшей активностью обладают ионы железа. Установлено [11], что даже небольшая примесь ионов железа в составе пероксидсодержащих сточных вод способна вызвать разложение. В настоящее время общепринятой считается следующая совокупность последовательных стадий каталитического действия ионов железа в реакции разложения H_2O_2 , протекающей в слабокислой среде ($pH > 2$) [12-14]:



Для определения оптимальных условий каталитического разложения пероксидов в среде сточных вод под действием гомогенного катализатора – сульфата железа (II) исследовано влияние концентрации катализатора и температуры процесса на глубину распада.

В качестве каталитической добавки использовали раствор, приготовленный из соли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ марки “ч”. Разложение проводили в термостатируемом реакторе при перемешивании в течение 60 минут.

Были опробованы различные сочетания температуры и концентрации ионов железа в целях достижения высокой степени разложения пероксидов. В таблице 1 приведены результаты исследования по гомогенному катализу.

Таблица 1 - Разложение пероксидов в присутствии ионов Fe^{2+} ($[O-O] = 0,72$ моль/л, $pH=3$)

№ оп.	[Fe ²⁺] моль/л	Степень разложения ,%		
		10 мин.	30 мин.	60 мин.
	t=25°C			
1	1×10 ⁻²	9,7	11,9	20,5
2	5×10 ⁻²	28,4	39,6	43,7
3	1×10 ⁻¹	86,0	91,3	97,1
	t=50°C			
4	3×10 ⁻³	19,2	25,6	40,8
5	6×10 ⁻³	29,9	92,5	99,0
6	1×10 ⁻²	75,0	98,1	99,4
	t=70°C			
7	1×10 ⁻³	8,6	12,4	18,3
8	2×10 ⁻³	20,8	37,2	56,5
9	3×10 ⁻³	41,5	100	100

Из табличных данных видно, что для достижения высокой степени превращения пероксидов можно использовать различные варианты сочетания температуры и концентрации катализатора: либо распад вести при комнатной температуре и высокой концентрации катализатора (оп. № 3), либо при высокой температуре и низкой концентрации катализатора (оп. № 9).

Однако отметим, что применение ионов железа в качестве катализатора гомогенного разложения пероксидов приводит к появлению в сточных водах лишних токсичных компонентов и обуславливает необходимость создания дополнительных технологических узлов улавливания катализатора.

В патенте [15] показана высокая эффективность каталитического действия в реакции разложения пероксида водорода гетерогенных катализаторов содержащих оксид железа (II) FeO и оксид железа (III) Fe_2O_3 .

В связи с этим представляло интерес определить возможность применения гетерогенных железисто-окисных катализаторов, используемых в органическом синтезе для процесса разложения пероксидов.

Испытаны такие катализаторы как Styromax-3, K-28, MST-75, с содержанием окислов железа 50-70% и бентонитовая глина, содержащая до 9% оки-

слов железа. Катализаторы Styromax-3, K-28 и MST-75 представляли собой гранулы диаметром 3-5 мм и длиной 5-10 мм, бентонитовая глина была в виде порошка со средним размером частиц 1-2 мм.

Опыты показали, что глубина разложения пероксидов в присутствии испытанных катализаторов растет с повышением температуры реакции и загрузки катализатора. Оптимальные условия и достигаемая степень разложения на железо-содержащих катализаторах приведены в таблице 2 (оп. №1-4).

Таблица 2 – Разложение пероксидов в присутствии гетерогенных катализаторов (pH=3,0, [O-O]₀=0,97 моль/л, t=50°C, загрузка катализатора 15% мас.)

№ оп.	Катализатор	Степень разложения, % τ = 60 мин
1	K-28	94,1
2	MST-75	97,3
3	Styromax-3	67,2
4	Бентонитовая глина	99,5
5	Активированный уголь ДАК	34,4
6	Оксид алюминия мелкокристалличес	14,5
7	Цеолит марки NaA	9,3
8	Силикагель марки ШСМГ	5,6

Как видно из таблицы испытанные катализаторы, за исключением Styromax-3, обеспечивают высокую степень разложения пероксидов. По эффективности действия катализаторы можно расположить в ряд:

Бентонитовая глина > MST-75 > K-28 > Styromax-3

Высокую каталитическую активность бентонитовой глины в реакции разложения пероксидов при относительно низкой концентрации окислов железа в ее составе можно приписать тому, что бентонитовая глина в водной среде размокает и в результате перемешивания переходит в состояние мелкодисперсного порошка. Хорошо известно, что эффективность катализатора обычно тем выше, чем больше поверхность контакта катализатора с реагентами. Как видно эта закономерность находит свое проявление и при катализе распада пероксидов в присутствии бентонитовой глины.

Следует отметить, что процесс разложения пероксидов в присутствии железоокисных катализаторов сопровождается потемнением сточной воды из-за частичного выщелачивания железа. Выщелачиванию металла из катализаторов способствуют содержащиеся в сточной воде низкомолекулярные органические кислоты, которые создают слабокислую среду (pH=2,5-3,1), необходимую для протекания процесса выщелачивания.

Согласно литературным данным [8-10] разлагающее действие на пероксид водорода оказывают ак-

тивированный уголь, цеолиты, силикагель и оксид алюминия (Al₂O₃). В рамках данной серии экспериментов выполнена проверка каталитической активности отдельных представителей этой группы веществ. В качестве катализаторов испытаны активированный уголь марки ДАК, оксид алюминия мелкокристаллический, цеолит марки NaA и силикагель марки ШСМГ. В результате проведенного эксперимента установлено (см. табл. 2, оп. 5-8), что эти катализаторы не отличаются высокой активностью. Лучший результат получен при катализе активированным углем. Возможно, что в этом варианте катализа определенную роль сыграла адсорбционная способность поверхности угля.

Окислительно-восстановительное разложение

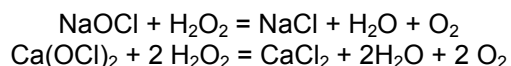
Пероксид водорода при взаимодействии с другими веществами проявляет и окислительные и восстановительные свойства [9]. Такой двойственный характер обусловлен его промежуточным положением в ряду окисление - восстановление между водой и молекулярным кислородом. Двухвалентный комплекс [O₂]²⁻ в реакциях окисления теряет два электрона, а в реакциях восстановления присоединяет их.

Наиболее характерными для пероксида водорода являются реакции окисления; он способен окислить практически все вещества, за исключением немногих более энергичных, чем он, окислителей - озона, фтора. На этом свойстве основано применение как его самого, так и его производных.

Восстанавливающие свойства пероксида водорода невелики. Они проявляются при его взаимодействии с веществами, легко отдающими кислород — гипохлоритами, перманганатами, и при выделении благородных металлов из их соединений: золота из солей, серебра из оксидов.

В работе [16] описан способ удаления избыточного активного хлора из гипохлоритных растворов в процессе очистки питьевой и сточных вод. Способ заключается в обработке растворов восстановителем. В качестве восстановителя используют твердые носители пероксида водорода - пероксосоливаты, дающие при растворении в воде пероксид водорода и щелочной компонент. Удаление активного хлора протекает очень быстро. По мнению авторов, предлагаемый способ не требует строгого контроля за количеством вводимых реагентов, эффективен при разных температурах и может быть использован в любой существующей системе очистки воды, не требуя значительных капитальных затрат.

При взаимодействии с пероксидом водорода гипохлориты количественно восстанавливаются до хлоридов, а H₂O₂ окисляется до молекулярного кислорода [8-10, 16]:



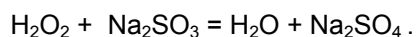
В связи с вышеизложенным и учитывая, что гипохлориты натрия и кальция широко применяются для обработки бытовых и промышленных вод, а также для обезвреживания промышленных стоков, содержащих токсичные примеси, нами поставлен эксперимент по разложению пероксидов путем обработки стока гипохлоритами натрия и кальция.

Исследованиями установлено, что высокой степени разложения пероксидов можно достичь при проведении процесса в щелочной среде ($\text{pH} = 11,0$), эквимольном соотношении реагентов $-\text{O}-\text{O}-:\text{NaClO}$ и температуре 50°C (табл.3, оп. №1). В этих условиях уже за первые 5 минут достигается 97% степень разложения. В присутствии $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ разложение пероксидов протекает также эффективно (табл.3, оп. №2).

Таблица 3- Разложение пероксидов в присутствии реагентов ($T=50^\circ\text{C}$, $[-\text{O}-\text{O}-]=0,95$ моль/л)

№ оп.	Реагент	Мольное соотношение $[-\text{O}-\text{O}-] : [\text{реагент}]$	pH	Степень разложения, % $\tau = 60$ мин
1	Гипохлорит натрия	10:1	3	10,1
		3:1	5	47,5
		1:1	11	100
2	Гипохлорит кальция	10:1	3	8,2
		1 : 1	11	99,2
3	Сульфит натрия	10 : 1	3	6,4
		1 : 1	3	100

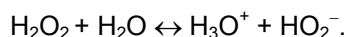
Известен способ обезвреживания пероксида водорода восстановлением сульфитами. Так сульфит натрия реагирует с пероксидом водорода с образованием сульфата натрия и воды [8-10]:



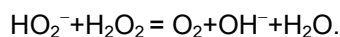
Метод дает 100% очистку стоков от пероксидов при стехиометрическом соотношении реагентов (табл.3, оп.№3).

Щелочное разложение

Щелочная среда способствует распаду пероксида водорода [8-10]. Каталитическое действие щелочи сводится к увеличению электролитической диссоциации пероксида водорода, что содействует образованию свободного гидропероксид-аниона



Нестабильность щелочных растворов H_2O_2 обусловлена взаимодействием ионов HO_2^- со свободным H_2O_2 :



На разложение растворов пероксида водорода оказывают влияние различные вещества щелочного характера. Максимальную эффективность разложения в среде сточных вод обеспечивает гидроксид натрия [17]. В связи с этим в качестве щелочного реагента в экспериментах использовали NaOH .

При проведении потенциометрического титрования пробы пероксидсодержащего стока едким натром нами установлено, что разложение пероксида водорода (определенное по выделению газа) начинается в слабощелочной среде ($\text{pH}=7,8$) и резко ускоряется при достижении уровня pH 10,3 единицы (рис. 1).

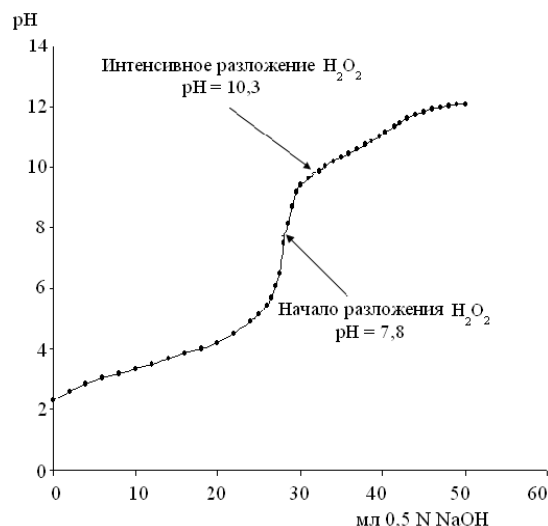


Рис. 1 - Кривая потенциометрического титрования

Влияние щелочи на процесс разложения пероксидов исследовали, вводя в пробу сточной воды различное количество NaOH , контролируя при этом значение pH и потенциометрически определяя концентрацию сильных и слабых оснований в реакционной смеси после введения щелочи.

Зависимость степени разложения пероксидов от количества добавленной щелочи имеет сложный характер. Определенная часть ее расходуется на нейтрализацию кислот, содержащихся в стоке; во всех опытах количество слабых оснований остается постоянным (в пределах ошибки потенциометрического титрования). Распад пероксидов начинается при появлении избытка свободной щелочи ($\text{pH} \approx 8$) и усиливается при увеличении щелочности среды. В пределах значений pH от 10,35 до 11,26 концентрация свободной щелочи незначительно влияет на степень разложения, однако при слишком большом содержании NaOH (более 1 моль свободной щелочи на моль пероксидов) стабильность пероксидов вновь повышается.

Исследованиями установлено, что максимальная скорость разложения пероксидов достигается при $\text{pH} = 11$. Для определения оптимальной температуры поставлен ряд опытов по распаду в среде сточных вод в температурном интервале $30-70^\circ\text{C}$. Количество щелочи, необходимое для доведения pH образцов сточных вод до 11,0 определяли потенциометрическим титрованием. Результаты опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Влияние температуры на разложение пероксидов ($\text{pH}=11,0$, $[-\text{O}-\text{O}-]_0=1,0$ моль/л)

№ оп.	$t, ^\circ\text{C}$	Степень разложения, %		
		10 мин	30 мин	60 мин
1	30	87,4	90,2	92,5
2	50	94,9	96,6	97,8
3	70	96,0	97,9	98,2

Анализ экспериментальных данных показывает, что во всем диапазоне исследованных температур, разложение протекает эффективно. Большая часть пероксидов распадается в течение первых 10 минут. Степень разложения пероксидных соединений ко времени реакции 30 минут в интервале температур 30-70°C составляет 90-98%. Как видно из табличных данных, повышение температуры распада с 50°C до 70°C не оказывает существенного влияния на остаточную концентрацию пероксидов. Поэтому в качестве оптимальной можно рекомендовать температуру 50°C.

В двух публикуемых работах (сообщение 1,2) представлены результаты исследования процесса разложения пероксидных соединений в среде сточных вод производства СОП. В сообщении 3 будет дана сравнительная оценка исследованных методов разложения и предложена оптимальная методика очистки стоков от пероксидов.

Литература

1. Пат. США 3423330 (1969).
2. Р.И. Шендерова, Г.К. Аكوпова, И.Б. Шахназарова, В.А. Линецкий, Хим. пром-сть. 10, 746-747 (1972).
3. Авт. свид. СССР 906947 (1982).
4. Авт. свид. СССР 981247 (1982).
5. Пат. РФ 2048454 (1995).
6. Пат. РФ 2288168 (2006).
7. Авт. свид. СССР 462805 (1975).
8. У. Шамб, Ч. Сеттерфелд, Р. Вентвор, Перекись водорода. Иностранная литература, Москва, 1958. 578 с.
9. Химия и технология перекиси водорода. Под ред. Г.А. Серышева. Химия, Ленинград, 1984. 200 с.
10. Перекись водорода и перекисные соединения. Под ред. М.Е. Позина. Гос.Науч.-Тех.-Издат., Ленинград, 1951. 476 с.
11. А.А. Гайфуллин, С.Н. Тунцева, Т.Н.Преображенская, Р.А. Гайфуллин, Х.Э.Харлампида, Вестник Казанского технол. ун-та, 15, 26-30 (2011).
12. Баксендаль Дж. Катализ: Исследование гомогенных процессов: Пер. с англ. -М.: Изд-во иностр.лит-ры, 1957.- 158 с.
13. Б.А. Долгопоск, Е.И. Тинякова Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. – М.: Наука, 1972. – 240 с.
14. А.Я. Сычев, В.Г. Исак Гомогенный катализ соединениями железа. Кишинев: Штиинца, 1988. – 216 с.
15. Пат. РФ 2288179 (2006).
16. Заявка на пат. РФ 93055534/26 (1996).
17. Р.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампида, Вестник Казанского технол. ун-та, 6, 84-88 (2008).

© **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. Харлампида** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. общей химической технологии КНИТУ.