

Введение Несмотря на огромное число отечественных и зарубежных разработок в области биосферы, задача глубокой очистки промышленных стоков от растворенных в них органических и неорганических примесей остается нерешенной [1]. Это обусловлено многообразием вариантов химического состава и условий образования стоков. Поэтому вопросы разработки новых эффективных технологий очистки промышленных сточных вод являются по-прежнему актуальными. Преимуществами озонирования является то, что озон сам по себе, или в комбинации с гидроксид-радикалами, эффективен против большинства органических трудноокисляемых соединений, которые разлагаются, образуя безвредные вещества. По сравнению с другими методами, в результате окисления озоном устраняются неприятные запахи, а сточные воды дополнительно дезинфицируются за счет бактерицидных свойств озона [2, 3]. Эти достоинства озонных технологий и побудили у нас интерес к очистке высоконагруженных по ароматическим соединениям сточных вод озонированием. В качестве объекта исследования были выбраны сточные воды, образующиеся на стадии дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) производства стирола и оксида пропилена гидропероксидным методом ОАО «Нижекамск-нефтехим». Необходимо отметить, что существующие технологии очистки сточных вод многих предприятий нашей страны энергозатратны, и экологически небезопасны из-за значительных выбросов в окружающую среду продуктов огневого обезвреживания отходов и дополнительной нагрузки на биологические очистные сооружения. Экспериментальная часть Исследования выполняли на установке, состоящей из трубчатого барботажного реактора-окислителя, оборудованного системами ввода и вывода газовой смеси, содержащей смесь кислорода и озона, элементами охлаждения парогазовой смеси и конденсации продуктов реакции, замера ее количества газовой смеси и содержания в ней озона. Обогрев реактора осуществляли электронагревателем спирального типа. Температуру контролировали и поддерживали автоматически в интервале температур 20-80°C с помощью контактного термометра и электронного реле. Отбор проб на анализ осуществляли специальным пробоотборником, жестко связанным с корпусом реактора. По окончании каждого опыта (≤ 6 ч) определяли показатели pH и состав реакционной смеси. Титриметрическим методом определяли содержание бензойной кислоты, бензоата натрия, карбоната, бикарбоната и гидроксида натрия. Состав растворенных органических продуктов определяли методами хроматографии [4]. В качестве исходной сточной воды использовали образец, полученный в лабораторных условиях при отмывке реакционной массы дегидратации МФК в стирол, с последующим доведением показателя pH среды до значения 12,8. Начальные значения показателей ХПК соответствовали величинам 46000 мг O₂/дм³. В качестве активаторов процесса использовали CCl₄, CH₃Cl, C₆H₅N (квалификации «ч»), H₂O₂ (30 % масс.) и гликолят молибдена

$\text{MoO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2$, полученный взаимодействием моноэтиленгликоля и молибденовой кислоты при температуре 110°C, с последующим выделением целевого продукта «высаливанием» смешанным углеводородным растворителем, фильтрованием, промывкой осадка захлажденным ацетоном и высушиванием его до постоянного веса на фильтре Шота №3. Содержание молибдена в $\text{MoO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ - 37,8 % мас. [4]. Окисление осуществляли озон-кислородной смесью, скорость подачи кислорода 1,16 л/мин, концентрация озона 12.3 г/м³. Озон вырабатывали генератором озона «Озон-В», концентрацию озона на входе и выходе из реактора контролировали с помощью измерителя «Циклон В». Отходящие газы из реактора пропускали через углекислотную ловушку с целью конденсации летучих углеводородов. Обсуждение результатов

Окисление органических соединений озоном в водных средах представляет собой сложный процесс, включающий ряд молекулярных и радикальных реакций, приводящих к образованию пероксирадикалов, которые в результате последующих реакций превращаются в различные кислородсодержащие соединения пероксиды, кислоты, спирты, кетоны [1-3, 5]. Это так же подтверждается проведенными экспериментами, результаты которых, представлены в таблице 1. Как показывают экспериментальные данные, в сточных водах присутствует широкий спектр органических и неорганических примесей, некоторые из которых представлены в таблице 1. Наилучшие результаты по удалению примесей из сточных вод получены по этилбензолу(ЭБ), бензолу и ацетофенону (АЦФ), содержание которых через 6 ч реакции снижается наполовину.

Таблица 1- Состав реакционной массы после озонирования, % масс. (t=40°C, время- 6ч, 1-в отсутствии добавок, 2- CCl_4 , 3 - CHCl_3 , 4 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, 5 - H_2O_2 , 6 - $\text{MoO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2$)

Добавка №	% масс.	Бензол	ЭБ	МФК	АЦФ	Фенол	Конверсия, %
0	0,029	0,330	1,798	0,950	0,008	-	1
1	0,000	0,020	0,150	1,504	0,660	0,005	30,2*
2	0,050	0,000	0,008	1,145	0,029	0,005	55,3
3	0,000	0,002	1,064	0,017	0,003	61,2	3
4	0,025	0,000	0,003	1,112	0,022	0,008	56,4
5	0,000	0,003	0,481	0,016	0,009	**	4
6	0,150	0,003	0,001	0,022	0,413	0,260	80,4
5	0,025	0,000	0,004	1,193	0,020	0,000	34,5
6	0,050	0,000	0,003	0,392	0,020	0,009	25,0

Примечание: * все значения в столбцах даны без учета образования бензойной кислоты, ** - величина не определялась и не рассчитывалась.

Особенностью реакции озона с двойными углерод-углеродными связями является возможность изменять направление реакции при введении «активных растворителей» соединений, имеющих гетероатом с неподеленной парой электронов и подвижный атом водорода, связанный с ним (кислоты, спирты, амины) [1,3]. С этой целью озонирование проводили в присутствии различной концентрации таких соединений, как CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, H_2O_2 . Результаты проведенного исследования представлены так же в таблице 1. Наилучшие результаты получены по очистке сточных вод от бензола и этилбензола, содержание которых при озонировании в отсутствии активных добавок

уменьшается с 0,029 и 0,33 % масс. до 0.013% масс. соответственно, а в случае озонирования в присутствии активных добавок содержание примесей уменьшается почти до 0,001% мас. Известно, что соли металлов переменной валентности, участвуя в окислительно-восстановительных реакциях, ускоряют разложение пероксидных продуктов реакции. Как показали экспериментальные данные (табл.1), наибольшей эффективностью в реакции озонирования сточной воды обладает гликолят молибдена. Степень превращения остальных соединений, присутствующих в загрязненном образце воды, в значительной степени зависит от используемой для активации процесса окисления добавки. Степень превращения загрязнителей воды в процессе очистки ее озонированием, представлены в таблице 2.

Таблица 2- Степень превращения компонентов сточных вод при озонировании (t=40°C, время- 6 ч, 1-в отсутствии добавок, 2- CCl₄, 3 - CHCl₃, 4 - C₆H₅N, 5 - H₂O₂, 6 - MoO₂(OC₂H₄OH)₂) № % масс.

Вещество	1	2	3	4	5	6
Бензол	0,000	31,0	54,5	16,4	30,5	37,5
ЭБ	0,100	100,0	99,4	37,2	97,9	50,0
АЦФ	0,150	100,0	99,4	40,8	98,2	62,5
Фенол	0,025	100,0	99,1	38,2	97,7	00,0
1	0,150	100,0	99,1	73,2	98,3	4
0,150	89,7	99,7	98,8	56,5	00,0	5
0,025	100,0	98,8	33,6	97,9	100,0	6
0,050	100,0	99,1	78,2	97,9	25,0	

Высокая степень превращения перечисленных соединений (конверсия составила 100%) свидетельствует о том, что озон реагирует одновременно не только с двойными углерод-углеродными связями, но и с одинарной углерод-углеродной связью органических соединений, входящих в состав сточной воды. Полученные результаты прекрасно коррелируют с выводами, представленными [1]. Как видно из результатов, представленных в таблице 2, наилучшие результаты по превращению МФК наблюдаются в присутствии пиридина, перекиси водорода и гликолята молибденила. Хорошая конверсия АЦФ наблюдается практически в присутствии всех использованных добавок за исключением пиридина. Высокая величина степени превращения фенола наблюдается в присутствии перекиси водорода. Полученные результаты изменения показателя величины pH в процессе озонирования образца сточных вод представлены на рис.1. Видно, что величина показателя pH изменяется в процессе обработки озоном от pH=12,8 до pH=2,5, что, очевидно, связано с известным фактом образования в процессе озонирования смеси органических кислот, таких как, например, муравьиная, бензойная и др. [1-3,5]. Нами действительно зафиксировано наличие бензойной кислоты в продуктах реакции, причем в присутствии гликолята молибденила ее содержание возрастает от 0 до 0,540 % масс. Рис. 1 - Изменение pH сточной воды в ходе озонирования в отсутствие добавок. Вполне вероятно, что образование бензойной кислоты связано с взаимодействием озона с ароматическими соединениями, например со стиролом [6,7]: Образование кислот в продуктах реакции также подтверждено методами ИК-спектроскопии. Полосы поглощения в области 1700 и 1710 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям карбонильной группы (рис.2). Рис. 2 - Фрагмент ИК-спектра исходной (1) и озонированной

сточной воды (2) Как видно из представленных результатов, динамика образования продуктов реакции при озонировании сточных вод в присутствии активных растворителей имеет общую закономерность. Безусловно, было бы интересно сравнить литературные данные констант скоростей взаимодействия озона с органическими соединениями, имеющимися в сточных водах, однако отсутствие общих исходных данных (растворитель, температура, среда) затрудняют анализ. Тем не менее, можно предположить, что в продуктах реакции будут находиться как промежуточные, так и конечные продукты взаимодействия озона с примесями. Более того, сложный, многокомпонентный состав реакционной массы, представляющий собой смесь органических и неорганических соединений будет оказывать влияние, как на механизм реакции, так и на характер образующихся продуктов. Так как с наибольшей вероятностью озон реагирует со связью C-H по радикальному механизму, то на наш взгляд наиболее эффективно это сделать, ускорив стадию образования радикалов путем использования пероксида водорода и солей металлов переменной валентности. Данный подход позволяет довести степень очистки сточных вод до уровня, допускающего их последующий сброс на биологическую очистку. Таким образом, проведенные исследования показали возможность очистки высоконагруженных сточных вод с помощью озонирования. На скорость разложения органических соединений можно влиять, изменяя состав и концентрацию активных добавок. Наибольшая скорость исчезновения органических примесей в сточных водах наблюдается в присутствии гликолята молибдена и пероксида водорода. Исходные примеси разлагаются с образованием низкомолекулярных карбоксилсодержащих продуктов, с понижением pH с 12,8 до 2,2, поэтому по окончании реакции необходимо контролировать pH реакционной массы.