

С. Н. Тунцева, Т. Н. Преображенская, А. А. Гайфуллин,
Х. Э. Харлампи

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Ключевые слова: сточные воды, пероксид водорода, пероксид кальция, углекислый газ.

В статье показана возможность извлечения пероксида водорода из сточных вод путем синтеза пероксида кальция на основе пероксида водорода, содержащегося в стоках, и последующей обработки суспензии CaO₂ углекислым газом для регенерации пероксида водорода.

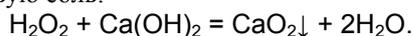
Keywords: sewage, hydrogen peroxide, calcium peroxide, carbon dioxide.

In the article the possibility of hydrogen peroxide extraction from sewage by means synthesis of calcium peroxide on the basis of the hydrogen peroxide containing in sewage and also subsequent processing of CaO₂ suspension with carbon dioxide for hydrogen peroxide regeneration is shown

Введение

Сточные воды производства стирола и оксида пропилена (СОП), образующиеся на стадии отмытки оксидата водой, содержат примеси пероксидов.

Анализ сточных вод показал, что в них наиболее высоко содержание хорошо растворимого в воде H₂O₂ (до 4,0% мас.); концентрация органических гидропероксидов на порядок ниже. В [1] показана возможность очистки этих стоков от пероксида водорода путем перевода его в кальциевую соль:



Пероксид кальция практически не растворяется в воде и выпадает в осадок. Концентрация CaO₂ в оптимальных условиях получения осадка равна 54-58% масс. Осадок, кроме пероксида кальция содержит непревращенный Ca(OH)₂ и кристаллизационную воду. В таком виде продукт может применяться как источник медленно выделяющегося активного кислорода для проведения ряда окислительных процессов (отбеливания и обесцвечивания, обеззараживания отходов, устранения дурных запахов, очистки сточных вод и газовых выбросов и др.). Перспективно его применение в сельском хозяйстве для разрыхления и защелачивания почвы, обогащения ее кислородом. Повышенный интерес к CaO₂ объясняется не столько спецификой его действия, сколько экологической чистотой конечных продуктов его превращения - CaCO₃, O₂, H₂O, а именно этому аспекту использования химических препаратов уделяется в последнее время самое пристальное внимание.

Существует еще одна область применения пероксида кальция – получение из него пероксида водорода. В литературе имеется достаточно большое количество сообщений об использовании пероксидов щелочно-земельных металлов, в том числе и CaO₂, для получения H₂O₂ [2-8]. Однако достаточно хорошо изучена лишь одна реакция – реакция разложения пероксида бария кислотами и углекислым газом. Нами исследована возможность использования пероксида кальция, образующегося

при обработке сточных вод производства СОП, для выделения из них пероксида водорода.

Экспериментальная часть

Пероксид водорода получали пропуская углекислый газ через суспензию CaO₂ при интенсивном перемешивании реакционной смеси механической мешалкой. Суспензию готовили диспергируя предварительно полученный на основе пероксидсодержащих сточных вод CaO₂ в дистиллированной воде. Количество суспензии в опытах и ее концентрация составляли соответственно 50 г и 1-15% мас., расход углекислого газа – 0,07-0,25 л/мин. В работе использовали термостатируемый реактор, снабженный стеклянной пористой перегородкой. После завершения процесса суспензию выгружали из реактора, осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, промывали, сушили до постоянной массы и определяли в нем остаточное содержание пероксида кальция. В фильтрате определяли концентрацию образовавшегося пероксида водорода.

В качестве основных показателей эффективности процесса использовали степень извлечения H₂O₂ – γ (выход H₂O₂ на поданный CaO₂) и величину концентрации H₂O₂ в образовавшемся водном растворе. Выход H₂O₂ рассчитывали по формуле:

$$\gamma = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{обр}}}{V_{\text{CaO}_2}^{\text{под}}} * 100, \%$$

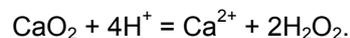
где $V_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{обр}}$ – количество образовавшегося H₂O₂,

моль; $V_{\text{CaO}_2}^{\text{под}}$ – количество CaO₂ в массе осадка,

поданного в раствор, моль. Концентрацию H₂O₂ в образовавшемся водном растворе определяли йодометрическим методом.

Обсуждение результатов

Известно [3], что разложение пероксида кальция с образованием H₂O₂ происходит в кислой среде.



Для создания кислой среды можно использовать минеральные кислоты (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). Из них наиболее перспективной является

фосфорная кислота, так как она обладает меньшей коррозионной активностью и главное, образует нерастворимый в воде фосфат кальция, что позволяет наиболее полно осуществлять реакцию. На рисунке 1 показана зависимость выхода H_2O_2 от pH реакционной смеси при использовании H_3PO_4 в качестве реагента.

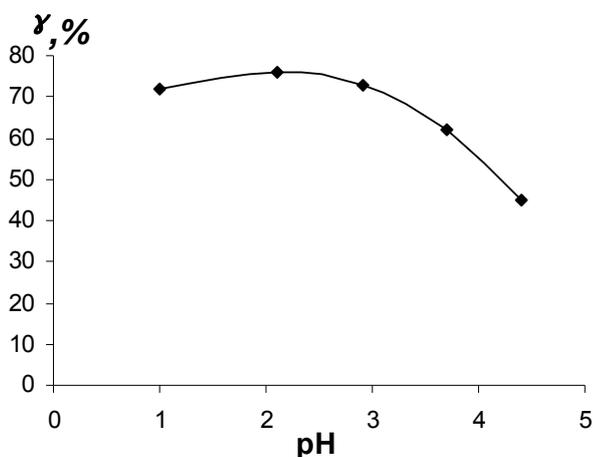
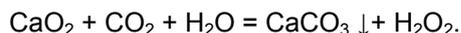


Рис. 1 – Зависимость выхода H_2O_2 от pH среды, $t = 25^\circ C$, концентрация суспензии CaO_2 -содержащего осадка – 4%

Максимальный выход H_2O_2 в указанных условиях наблюдали при $pH = 2$; он составлял 74%. Расход фосфорной кислоты ($\rho = 1.69$ г/мл) для достижения указанного значения кислотности среды соответствовал 54 г на 1 кг 4%-ной суспензии осадка. Создание более кислой реакции среды не желательно, так как это может привести к образованию растворимых в воде гидрофосфатов кальция.

С технологической точки зрения наиболее интересным является использование для разложения CaO_2 углекислого газа. При этом образуется плохо растворимый в воде $CaCO_3$, из которого можно получить CO_2 и CaO , и снимаются вопросы, связанные с коррозией оборудования. Кроме того, стоимость углекислого газа намного ниже стоимости фосфорной кислоты. Поэтому в настоящей работе основное внимание было уделено поиску оптимальных условий проведения разложения CaO_2 углекислотой:



При обработке 4%-ной суспензии CaO_2 -содержащего осадка углекислым газом (скорость подачи газа 0.15 л/мин, время обработки 30 мин) выход H_2O_2 оказался значительно ниже, чем в случае подкисления фосфорной кислотой. Расчет материального баланса процесса показал, что в пероксид водорода превратилось 39% CaO_2 , около 11% его осталось непревращенным в осадке и почти 50% было потеряно в побочных реакциях.

Известно [9], что пероксид водорода очень чувствителен к реакции среды и интенсивно разлагается в водных растворах при pH 8-10. С целью выяснения причины низкой селективности

процесса превращения CaO_2 в H_2O_2 было проведено измерение pH реакционной смеси в разные моменты времени от начала реакции. Установлено, что в первые минуты от начала барботаж CO_2 через суспензию реакционная смесь имеет щелочную реакцию (pH 10), а затем водородный показатель pH снижается до 6 и дальнейшее изменение кислотности в ходе эксперимента не наблюдается.

Была предпринята попытка уменьшить pH среды путем предварительного насыщения воды, используемой для приготовления суспензии, углекислым газом. Однако величина pH воды даже при длительном барботаж CO_2 не достигала значения ниже 6 единиц.

Более действенным оказалось предварительное подкисление воды минеральными кислотами: даже при небольшом содержании кислот (до 1 % мас.) в реакционной смеси выход H_2O_2 повышается (табл.1).

Таблица 1 – Влияние добавки минеральных кислот (1%) на выход H_2O_2 . Концентрация суспензии CaO_2 -содержащего осадка – 4%, $t = 25^\circ C$, скорость подачи CO_2 – 0.15 л/мин, время реакции – 30 мин

Добавка	γ, %
без кислот	39
HCl	44
H_2SO_4	43
H_3PO_4	49

Однако этим способом значительно повысить выход целевого продукта невозможно, так как в кислой среде (при $pH < 6$) снижается растворимость углекислого газа.

Результаты проведенных опытов показывают, что селективному превращению CaO_2 в пероксид водорода в изучаемой реакции препятствует недостаточная кислотность среды вследствие небольшой концентрации растворенного CO_2 и слабой диссоциации углекислоты. Это способствует разложению образовавшегося пероксида водорода, особенно в первые минуты реакции, когда вблизи твердых частиц суспензии создается щелочная среда. По-видимому, единственным путем создания большой концентрации углекислого газа является проведение реакции под высоким давлением. Однако при этом возникает необходимость использования металлических реакторов, изготовленных из коррозионностойких материалов.

Без использования высокого давления эффективность процесса можно увеличить, уменьшая концентрацию суспензии CaO_2 (рис. 2).

При уменьшении концентрации суспензии выход H_2O_2 увеличивается. Это увеличение особенно значительно при концентрации CaO_2 менее 5%. Однако при этом получаются разбавленные растворы H_2O_2 – 0.05 -0.15 моль/л (0,2-0,5% мас.).

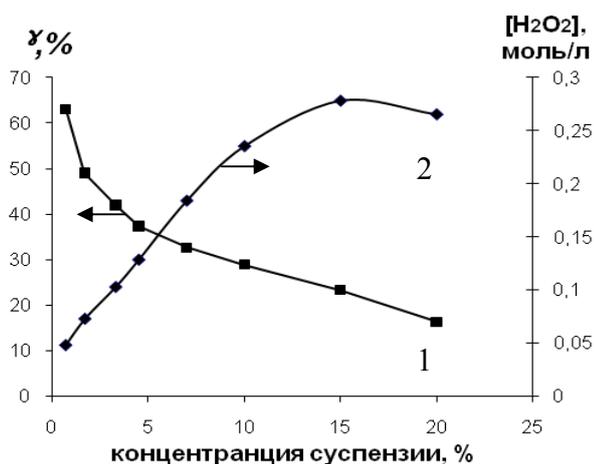


Рис. 2 - Зависимость выхода H_2O_2 (кривая 1) и концентрации H_2O_2 в полученном растворе (кривая 2) от концентрации суспензии CaO_2 -содержащего осадка. Время реакции -30 мин, $t = 25^{\circ}C$, скорость подачи $CO_2 - 0.15$ л/мин

Использование разбавленных суспензий резко снижают потери H_2O_2 в побочной реакции, они составляют примерно 20% (табл.2).

Таблица 2 – Материальный баланс по CaO_2 . Концентрации суспензии CaO_2 -содержащего осадка - 1%, скорость подачи газа – 0.15 л/мин., $t - 25^{\circ}C$

Время реакции, мин	CaO_2 , превращенный в H_2O_2 , %	Непревращенный CaO_2 , %	Потери пероксида, %
10	60	21	19
30	62	17	21
45	65	13	22
90	78	4	18

Сравнительно большой выход пероксида водорода наблюдается уже в первые 10 минут реакции и продолжает повышаться с увеличением продолжительности процесса в результате селективного превращения пероксида кальция. Данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что потери пероксида водорода происходят только в начальный период протекания реакции.

Как известно, растворимость CO_2 увеличивается при понижении температуры. Кроме того, со снижением температуры замедляется реакция щелочного разложения пероксида водорода, что должно способствовать увеличению его выхода в целевой реакции. Экспериментально установлено (рис.3), что максимальный выход H_2O_2 достигается при температуре 25-30 $^{\circ}C$. Последующее понижение температуры не приводит к увеличению степени извлечения пероксида водорода.

Не дало положительного эффекта и увеличение скорости подачи газа в процессе реакции: если при большой концентрации суспензии это и вызывало некоторое повышение выхода продукта

(рис. 4, кривая 2), то при концентрации суспензии 1-2% с увеличением скорости подачи CO_2 выход пероксида водорода уменьшался (рис. 4, кривая 1).

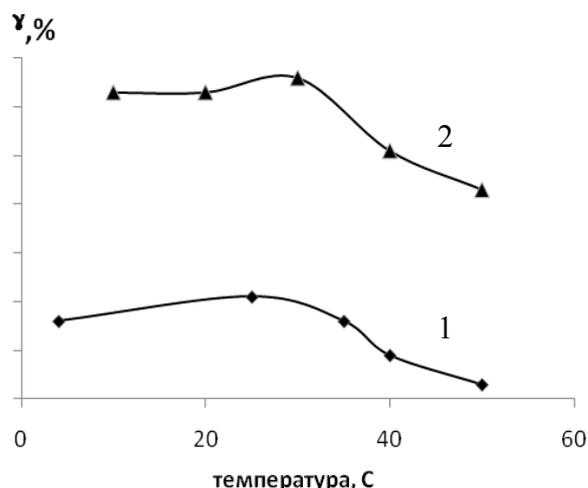


Рис. 3 – Зависимость выхода H_2O_2 от температуры при концентрации суспензии CaO_2 1% (кривая 1) и 15% (кривая 2). Время реакции – 30 мин, скорость подачи $CO_2 - 0.15$ л/мин

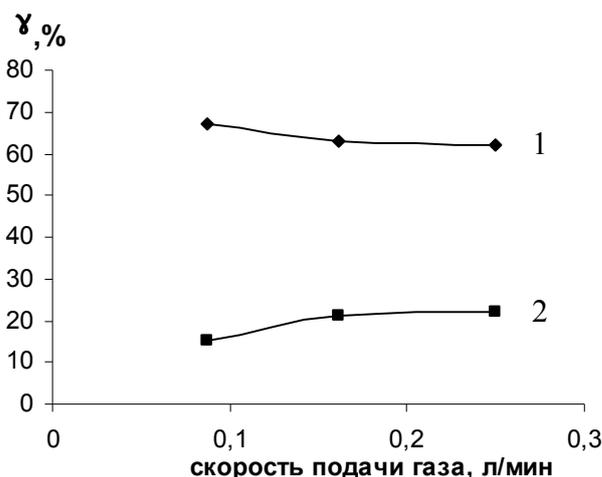


Рис. 4 – Зависимость выхода H_2O_2 от скорости подачи CO_2 при концентрации суспензии $CaO_2 - 1\%$ (кривая 1) и 15% (кривая 2). Время реакции -30 мин, $t = 25^{\circ}C$

На основе проведенного исследования можно сделать вывод, что использование слабой углекислоты для регенерации пероксида водорода из CaO_2 -содержащего осадка, полученного при очистке сточной воды производства СОП, эффективно лишь в том случае, если необходимо получить разбавленные растворы пероксида водорода. Степень извлечения H_2O_2 при этом составляет 60-70%. Процесс следует проводить при температуре не выше 25-30 $^{\circ}C$, в условиях, обеспечивающих хорошую насыщаемость воды углекислым газом, так как эффективность реакции целиком зависит от концентрации растворенного CO_2 .

Отметим, что разбавленные (0,1-0,5%) водные растворы пероксида водорода в большом количестве расходуется на отбелку различных

материалов [2, 10]. Таким образом, извлекаемый из стоков пероксид водорода с концентрацией 0,2-0,5% может найти применение в процессах отбеливания.

Литература

1. А.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, Р.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампида, Вестник Казанского технол. ун-та, 1, 238-243 (2010).
2. У. Шамб, Ч. Сеттерфелд, Р. Вентвор, Перекись водорода. Иностранная литература, Москва, 1958. 578 с.
3. Химия и технология перекиси водорода. Под ред. Г.А. Серышева. Химия, Ленинград, 1984. 200 с.
4. Перекись водорода и перекисные соединения. Под ред. М.Е.Позина. Гос. Науч.-Тех.-Издат., Ленинград, 1951. 476 с.
5. И.И. Вольнов, Перекисные соединения щелочно-земельных металлов. Наука, Москва 1983. 135 с.
6. Патент США 2614907 1952.
7. Патент Великобритании 1108302 1968.
8. Патент США 2695217 1954.
9. Р.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампида, Вестник Казанского технол. ун-та, 6, 84-88 (2008).
10. Г.П.Малахов, Исцеление перекисью водорода. Здоровье, Москва, 2007. 20 с.

© С. Н. Тунцева – соиск. каф. общей химической технологии КНИТУ; Т. Н. Преображенская - канд. хим. наук, доц. каф. общей химической технологии КНИТУ; А. А. Гайфуллин - канд. техн. наук, доцент каф. общей химической технологии КНИТУ, gaifullin@kstu.ru; Х. Э. Харлампида – д-р хим. наук, проф., зав. каф. общей химической технологии КНИТУ.