

В последнее время не уделяется должного внимания вопросу очистки сточных вод (СВ) производства спецпродуктов. Чаще всего после химической обработки стоки направляются в сливные колодцы, где разложение вредных компонентов идет частично в период длительного времени, а затем сток сливается в природные водоемы. Естественно, данное обстоятельство наносит немалый ущерб окружающей среде. В продолжение работ по синтезу экологически безопасных иницирующих взрывчатых веществ [1, 2] в настоящее время в Казанском национальном исследовательском технологическом университете разработан промышленный метод получения нового средства иницирования - калиевой соли 4,6-динитробензофуросана (КДФ), что позволит предприятиям спецхимии производить продукцию, конкурентноспособную на мировом рынке. Утилизация СВ производства КДФ на сегодняшний день является актуальной задачей, решение которой позволит создать полный замкнутый цикл производства этого важного компонента современных средств иницирования. Синтез КДФ осуществляют обработкой 4,6-динитробензофуросана в водной среде бикарбонатом калия при 70 °С согласно схемы, представленной на рисунке 1. В результате синтеза, полученная КДФ представляет собой плохо пересыпающийся порошок желто-оранжевого цвета, размером частиц 20 мкм [3]. После отделения КДФ в сточной жидкости остается от 4 до 6 % растворенного инициатора. Для перевода взрывоопасного КДФ в невзрывчатое соединение сток предварительно обрабатывают избытком раствора сульфита натрия. При этом происходит частичное восстановление нитрогрупп, их замещение на сульфогруппу и раскрытие фуросанового кольца. Рис. 1 - Схема получения КДФ Эта гамма продуктов входит в состав поллютантов промышленного стока производства КДФ, который представляет жидкость коричневого цвета, имеющую следующие показатели (табл. 1). Таблица 1 - Физико-химические показатели исходной сточной воды

Показатель	Значение
ХПК, мг О ₂ /л	45672
pH	10.2
суммарное содержание нитрит- и нитрат-ионов, мг/л	1393
содержание сульфат-ионов, мг/л	5958
сухой остаток, г/л	5
прокаленный остаток, г/л	6.3
оптическая плотность (D)	1.28
светопропускание (T), %	5.9

Токсичность Острая Как видно из данных физико-химических показателей исходной сточной жидкости, последняя имеет высокое значение ХПК, обусловленное, прежде всего, наличием в ней органических соединений ароматического ряда. Для более точного определения состава поллютантов, проводилась хроматография на приборе фирмы «Perkin Elmer», по результатам которой установлено, что исследуемая СВ имеет сложный многокомпонентный состав примесей, который идентифицировался методом хромато-масс-спектрометрии. Для этого из образца сточной жидкости проведена экстракция хлористым метилом органической фазы; полученный экстракт далее подвергался хроматографическому разделению. Хроматограмма представлена на рисунке 2. Рис. 2 - Хроматограмма исходной сточной воды

Анализируя масс-

спектры, определены формулы веществ, содержащихся в исходной сточной жидкости (рисунок 2). Из неорганических составляющих в СВ присутствует сульфит натрия (Na_2SO_3), так как ее берут в избытке при нейтрализации взрывчатых свойств КДФ [3]. Исследуемые стоки, содержащие большое количество органики, а также нитропродукты и соединения серы, перед подачей на биологические очистные сооружения требуют предварительной химической очистки. Окисление является одним из химических способов обработки сточной жидкости, получившим в настоящее время широкое распространение при локальной очистке определенной когорты СВ. Окислительные методы, среди которых наиболее часто в качестве окислителей используется озон, H_2O_2 , кислород воздуха [4, 5], получили всестороннее применение и развитие в технологии очистки СВ. Данное обстоятельство обусловлено, прежде всего, глубокими превращениями сложных органических молекул под воздействием окислителей с образованием простых соединений, легко усваиваемых микроорганизмами в ходе биохимической очистки или в процессах самоочищения водоемов. Воздух, а именно содержащийся в нем кислород, как известно, является окислителем, применяемым для очистки СВ различного производства, поэтому первоначально воздух был взят за основу исследований. Однако, данные эксперимента показали, что при барботировании наблюдается интенсивное и устойчивое пенообразование, обусловленное наличием в стоке определенного количества поверхностно-активных веществ, которое неприемлемо для промышленных установок очистки СВ. По тем же причинам не подходит и окисление озono-воздушной смесью. В последнее время в практике очистки СВ широкое применение нашел процесс Фентона. Последний, который находит широкое распространение, представляет особый интерес среди окислительных методов очистки сточных жидкостей, содержащих в своем составе органическую составляющую. В данном процессе используется комбинация соединений двухвалентного железа, чаще всего сульфата железа (II), и перекиси водорода. Нами исследована очистка СВ калиевой соли 4,6-динитробензфураксана окислением раствором перекиси водорода индивидуально и в условиях реакции Фентона.. Полученный в результате реакции Фентона гидроксильный радикал ($\text{HO}\cdot$) является сильным окислителем и способствует окислению примесей органического характера, содержащихся в стоках. Сульфат железа (II), выполняющий роль катализатора процесса, в свою очередь окисляется соответственно до сульфата железа (III). Кроме того, ионы двух- и трехвалентного железа проявляют коагулирующие свойства, и, в этой связи, осуществляют двойную функцию – катализатора и коагулянта. Эксперименты проводились при различных соотношениях вышеназванных реагентов. Найдено, что более интенсивно очистка СВ производства калиевой соли 4,6-динитробензфураксана происходит в условиях реакции Фентона. Данные о снижении значений ХПК в зависимости от дозировок H_2O_2

представлены на рисунке 3. Рис. 3 – Кинетические кривые снижения показателя значений ХПК Для идентификации продуктов, образовавшихся в процессе окисления примесей, образцы сточной жидкости были проанализированы при помощи хромато-масс-спектрометрии. Хроматограмма сточной жидкости, подвергнутой окислению при лучших результатах, приведена на рисунке 4. В результате проведенных экспериментов очевидно, что при окислении СВ в условиях реакции Фентона идет окисление ароматических соединений, но уровень ХПК (7900 мг O₂/л) сточной воды недостаточен для сброса на биологические очистные сооружения (ХПК должен быть до 1000 мг O₂/л). Рис. 4 – Хроматограмма сточной воды с идентификацией продуктов окисления Таким образом, процесс окисления поллютантов реактивом Фентона является лишь одной из стадий очистки СВ, дальнейшее повышение концентрации H₂O₂ может привести к полному окислению поллютантов, однако данное обстоятельство существенно удорожает процесс очистки. Использование дорогостоящего окислителя, такого как H₂O₂, рационально только для раскрытия ароматического цикла, дальнейшее же понижение ХПК стоков должно осуществляться другими, более дешевыми методами, например, последующими коагуляцией и флокуляцией, ультрафильтрацией.