

Введение Ранее [1] нами был разработан способ получения 1,1-дигидроксициклогексилпероксида (далее пероксид циклогексанона), основанный на использовании пероксидсодержащих сточных вод производства стирола и оксида пропилена (СОП) в качестве источника  $H_2O_2$ . Данный способ позволяет получать пероксид циклогексанона при условии определенного минимального содержания пероксидов в стоке. Исследованиями установлено [1], что на сточной воде с концентрацией пероксидов менее 0,8 моль/л образуется маслянистый вязкий продукт, не кристаллизующийся длительное время. Вероятно, при малых концентрациях пероксида водорода получается только  $\alpha$ -оксициклогексилпероксид – первичный продукт взаимодействия  $H_2O_2$  с циклогексаноном [2], который в водном растворе находится в равновесии с циклогексаноном и пероксидом водорода. Целью данной работы явилось определение возможности концентрирования пероксида водорода в среде сточных вод для дальнейшего использования концентрированного стока в синтезе пероксида циклогексанона. Известно [3-8], что концентрирование водных растворов  $H_2O_2$  проводят используя: • естественное испарение воды при комнатной температуре; • перегонку при атмосферном и пониженном давлении; • дробную кристаллизацию; • экстракцию органическими растворителями; • выдерживание раствора в закрытой емкости над осушающим средством ( $H_2SO_4$ ); • связывание воды непосредственно в растворе  $H_2O_2$  безводным перхлоратом магния; • освобождение водного раствора пероксида водорода от воды обработкой борнокислым эфиром. При естественном упаривании из открытой емкости концентрация растворов пероксида водорода возрастает, поскольку давление пара воды более чем на порядок выше давления пара пероксида водорода (17.5 мм рт. ст. против 1.36 мм рт. ст. при 20°C) [3]. На этом основаны также способы концентрирования пероксида водорода отгонкой воды при нагревании или ректификацией [4]. Способы дробной кристаллизации не нашли широкого применения ни в промышленности, ни в лабораторной практике концентрирования растворов  $H_2O_2$ . Кристаллизация твердого пероксида водорода возможна только из концентрированных растворов, при этом кристаллы захватывают значительное количество маточника. Экстракция органическими растворителями – процесс взрывоопасный [5], поскольку многие органические вещества, в которых пероксид водорода хорошо растворим, образуют с  $H_2O_2$  и его водными растворами внутри широкого интервала составов чувствительные и весьма взрывчатые смеси. Концентрирование растворов пероксида водорода в замкнутой емкости над осушителем протекает со значительно большими скоростями, чем при естественном испарении воды [6]. Раствор  $H_2O_2$  выдерживают в эксикаторе над серной кислотой. Недостатком этого метода концентрирования являются большие потери пероксида водорода. Метод связывания воды непосредственно в растворе безводным перхлоратом магния позволяет получить растворы  $H_2O_2$  любых концентраций [7]. Пероксид

водорода отделяют от смеси перегонкой в вакууме при 20°C в ловушку охлажденную до -196°C. Другой метод концентрирования состоит в освобождении водного раствора пероксида водорода от воды обработкой борнокислым эфиром. При этом получают нерастворимую борную кислоту и пероксид водорода в спиртовом растворе; спирт образуется за счет гидролиза борного эфира [8]. Из перечисленных выше методов для исследования процесса концентрирования пероксида водорода в среде сточных вод нами выбраны два метода - метод естественного испарения воды при комнатной температуре и метод перегонки как наиболее пригодные для реализации. Экспериментальная часть Концентрированию подвергали пероксид-содержащие сточные воды, образующиеся на стадии окисления этилбензола при отмывке оксидата водой. Концентрация пероксидов в стоке составляла 0,77 моль/л, а кислотность стока 0,17 г-экв/л. Анализ компонентного состава пероксидов показал, что исследуемые сточные воды содержат пероксид водорода и гидропероксид этилбензола (ГПЭБ). Из-за низкой растворимости концентрация ГПЭБ в стоке была невысока, величина ее составила 0,04 моль/л. В связи с низким содержанием гидро-пероксида и сложностью раздельного определения концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и ГПЭБ в среде сточных вод для простоты расчетов условно приняли, что сток содержит только пероксид водорода. Критерием оценки эффективности процесса концентрирования служил показатель потерь пероксида водорода. Общие потери рассчитывали по уравнению: где [OO]<sub>исх</sub> – количество H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в сточной воде, моль; [OO]<sub>куб</sub> – количество H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кубовом остатке, моль. В процессе перегонки общие потери пероксида водорода определяли как сумму потерь, образующихся за счет частичной отгонки H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из кубового остатка и потерь, связанных с разложением пероксида водорода при перегонке. Для расчета потерь, связанных с разложением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при перегонке использовали формулу: где [OO]<sub>исх</sub> – количество H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в исходном стоке, моль; [OO]<sub>куб</sub> – количество H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кубовом остатке, моль; [OO]<sub>дист</sub> – количество H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в дистилляте, моль. Содержание пероксида водорода в пробах определяли методом йодометрического титрования [9]. Обсуждение результатов Опыт работы с пероксидсодержащими стоками производства СОП показал, что концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при хранении проб сточных вод существенно не меняется. Устойчивость пероксиду водорода к разложению придают примеси, оказывающие стабилизирующее действие. Например, достичь значительной степени устойчивости раствора пероксида водорода можно, если в нем поддерживать кислую реакцию путем введения кислот или веществ кислого характера [3, 5]. Благодаря добавкам кислот понижается степень диссоциации пероксида водорода, что и обуславливает, вероятно, его стабильность. Ранее было показано [10], что исследуемые сточные воды содержат муравьиную, уксусную, пропионовую, бензойную кислоты и другие органические соединения, образующиеся при окислении этилбензола. Однако не все из названных кислот

способны оказывать стабилизирующее действие на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Исследование стабилизирующего влияния различных органических кислот на пероксид водорода при его дистилляции показало, что эффективнее всех является добавка бензойной кислоты [5]. Анализ изложенного выше позволяет сделать вывод о возможности концентрирования пероксида водорода в среде сточных вод с использованием методов естественного испарения воды и перегонки.

Концентрирование пероксида водорода естественным испарением воды. Чтобы исключить каталитическое действие поверхности используемой емкости на пероксид водорода образец сточной воды заливали в полимерную емкость и выдерживали при 23-25°C. Площадь зеркала воды составляла 160 см<sup>2</sup>, а высота слоя жидкости 12,5 мм. В ходе экспозиции содержимое емкости периодически перемешивали и анализировали на содержание пероксида водорода. Результаты исследования процесса концентрирования H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при выдерживании сточных вод с открытой поверхностью приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Концентрирование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при естественном испарении воды ([-O-O-]<sub>0</sub> = 0,77 моль/л)

Показатели	С	у	т	к	и	1	2	3	4	5	6	7	8
[-O-O-], моль/л	0,8	1,0	1,4	2,1	3,7	5,9	8,3	9,2					
Потери, %	1,6	3,2	6,3	11,4	17,8	26,8	38,1	47,7					

Исследование показало, что время экспозиции, необходимое для достижения концентрации пероксида водорода достаточной для синтеза пероксида циклогексанона (1,0-2,1 моль/л) составляет от 2-х до 4-х суток. Потери H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при этом составляют 3,2-11,4%. Получение более концентрированного раствора приводит к значительному росту потерь пероксида водорода - 20% и более. Концентрирование пероксида водорода перегонкой. Из литературы известно, что при нагревании водного раствора пероксида водорода в первую очередь испаряется вода, раствор же непрерывно концентрируется. Как видно из рисунка 1, пероксид водорода при любом давлении имеет значительно более высокую температуру кипения, чем вода. Концентрирование пероксида водорода проводили на установке для простой перегонки. Обогрев перегонной колбы в случае атмосферной перегонки осуществляли лабораторным колбонагревателем, в случае вакуумной перегонки - водяным термостатом. При атмосферной перегонке проб сточной воды температура кипения повышалась с 98°C до 100°C, что вероятно связано с изменением состава отгоняемого пара. Согласно [11] 98°C соответствует температуре кипения азеотропа ацетофенон - вода, при 99,7°C отгоняется азеотропная смесь метил-фенилкарбинол - вода, а при 99,9°C перегоняется азеотроп пропионовая кислота - вода. Рис. 1 - Кривые температур кипения для воды и пероксида водорода при различном давлении [3].

Эксперимент с концентрированием пероксида водорода в среде сточных вод показал, что при повышении концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с начального значения 0,77 моль/л до 1,3 моль/л путем атмосферной перегонки образца сточной воды потери пероксида водорода составляют 16,6 % (табл. 2).

Таблица 2 - перегонка сточных вод при атмосферном давлении (t = 98 - 100°C)

Показатели Исходный сток Кубовый

остаток Дистиллят Объем, см<sup>3</sup> 200,0 98,1 101,2 [-О-О-], моль/л 0,77 1,31 0,15  
 Кислотность среды, г-экв/л 0,17 0,28 0,04 Потери дистиллята, см<sup>3</sup> 0,7 Потери  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, % - 16,6(6,7\*) \*Потери от разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при перегонке Расчет  
 количественного распределения пероксида водорода при перегонке показал,  
 что большая часть его остается в кубовой жидкости – 83,4%, 9,9% отгоняется с  
 дистиллятом и 6,7% теряется в результате разложения пероксида водорода. В  
 процессе атмосферной перегонки наряду с ростом концентрации пероксида  
 водорода в кубовой жидкости растет и концентрация органических кислот (табл.  
 2). Известно [11], что уксусная и бензойная кислоты не образуют с водой  
 азеотропных смесей и перегоняются при температурах выше 100°C, а  
 муравьиная кислота дает с водой постояннокипящую (при 107,2° С) смесь,  
 поэтому большей частью эти кислоты остаются в кубе, а отогнанная в процессе  
 концентрирования вода содержит, главным образом, пропионовую кислоту.  
 Добиться снижения потерь пероксида водорода можно, если проводить  
 концентрирование при пониженном давлении. Это позволит снизить степень  
 термического разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В таблице 3 приведены результаты перегонки  
 под вакуумом при остаточном давлении 25 мм.рт.ст. и в температурном  
 интервале кипения образца сточной воды 25-34°C. Концентрация пероксида  
 водорода в кубовой части после вакуумной перегонки составила 1,55 моль/л.  
 Общие потери H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и потери от разложения снизились до 5,8% и 0,6%  
 соответственно. Как видно, при вакуумной перегонке наиболее существенно  
 понижается доля потерь от разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Таблица 3 – вакуумная перегонка  
 образца сточных вод Показатели Исходный сток Кубовый остаток Дистиллят  
 Объем, см<sup>3</sup> 200 93,7 104,9 [-О-О-], моль/л 0,77 1,55 0,083 Кислотность среды, г-  
 экв/л 0,17 0,3 0,04 Потери дистиллята, см<sup>3</sup> 1,4 Потери, % - 5,8(0,6\*) \*Потери от  
 разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при перегонке С увеличение концентрации пероксида  
 водорода в кубовом остатке до 1,9 моль/л, как при атмосферной, так и при  
 вакуумной перегонке, количество потерь растет (табл. 4). При атмосферной  
 перегонке общие потери пероксида водорода увеличиваются до 21,4%, включая  
 11,6% за счет разложения, а при вакуумной перегонке потери составляют 11,7%  
 и 3,2% соответственно. Анализ результатов, полученных при концентрировании  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в среде сточных вод атмосферной и вакуумной перегонкой (табл. 2-4),  
 показывает, что использование вакуума обеспечивает меньшее количество  
 потерь при равной степени концентрирования обоими методами. Метод  
 естественным испарением воды и метод вакуумной перегонки дают  
 сопоставимые результаты по потерям при концентрировании стоков до  
 содержания пероксида водорода 1,9 – 2,1 моль/л (табл. 1, 4). Таблица 4 –  
 Результаты атмосферной и вакуумной перегонки сточных вод Показатели  
 Исходный сток Атмосферная перегонка Вакуумная перегонка Куб Дистил-  
 лят Куб Дистил- лят Объем, см<sup>3</sup> 200 64,3 133,1 70,5 126,4 [-О-О-], моль/л 0,77 1,89  
 0,11 1,93 0,1 Кислотность среды, г-экв/л 0,17 0,41 0,06 0,45 0,05 Потери

дистиллят, см<sup>3</sup> 2,6 3,1 Потери H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, % - 21,4 (11,6\*) 11,7 (3,2\*) На следующем этапе работы была исследована возможность применения образцов сточной воды сконцентрированных путем естественного испарения, атмосферной и вакуумной перегонкой для синтеза пероксида циклогексанона. Методика синтеза приведена в работе [1]. Результаты опытов по синтезу пероксида циклогексанона, проведенных с использованием образцов сточных вод, сконцентрированных различными способами, сведены в таблицу 5. Из данных таблицы можно заключить, что независимо от способа концентрирования, все исследованные образцы пригодны к использованию в качестве источника пероксида водорода для синтеза пероксида циклогексанона. Исследованиями установлено, что на образцах с более высокой концентрацией пероксида водорода (1,9 моль/л и более) получается продукт с несколько завышенным содержанием активного кислорода 7,2-7,5 % мас., что свидетельствует об образовании пероксидных производных циклогексанона с более высокой степенью пероксидации, например, 1-окси-1'-гидро-пероксидциклогексилпероксида. Причиной этому может служить повышенная кислотность среды у образцов, имеющих большую степень концентрирования [12]. Таким образом, проведенные нами исследования показывают, что сточные воды производства СОП с концентрацией пероксидов недостаточной для синтеза пероксида циклогексанона можно концентрировать методами перегонки и естественного испарения воды. При этом практический интерес представляет метод перегонки под вакуумом.

Таблица 5 - Влияние способа концентрирования H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на синтез пероксида циклогексанона

Показатели	Способы концентрирования H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					
	Естественное испарение воды	Атмосферная перегонка	Вакуумная перегонка			
Содержание H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> после концентрирования, моль/л	1,37	1,97	1,31	1,89	1,55	1,93
Выход пероксида циклогексанона, % от теоретического	67,1	66,5	69,3	67,8	70,7	69,2
Кислотность среды, г-экв/л	0,29	0,47	0,28	0,41	0,30	0,45
Содержание Оакт., % мас.	6,9	7,5	6,8	7,2	7,0	7,3