УДК 676.014;628.3.034.3

А.И.Киприанов

Санкт-Петербургская лесотехническая академия

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОКОВ, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗВУКОХИМИИ

Объект исследования – производственные стоки химических предприятий, содержащие ароматические соединения (фенолы). Целью НИР является разработка научных основ и метода обезвреживания высокотоксичных ароматических соединений под воздействием ультразвука. Химические эффекты ультразвука в водной среде наблюдаются в условиях нелинейного распространения колебаний и связаны с феноменом возникновения кавитации. Под воздействием интенсивных знакопеременных колебаний происходит разрыв жидкости с образованием полости, развитие которой приводит к возникновению радикальных высокореакционных частиц. В случае воды такими частицами являются атом водорода и гидроксильный радикал.

Гидроксильный радикал способен окислять практически все известные органические соединения; являясь типичным электрофилом, $OH^{\bullet}$ легко вступает в реакцию с молекулами, содержащими ароматическое кольцо (хлорированные лигнины и их фрагменты, хлорфенолы, фенолы). В результате взаимодействия происходит замещение –R-групп в боковой цепи на гидроксил; расщепление ароматического ядра приводит к образованию карбоновых и гидроксикарбоновых кислот. Таким образом,

практическое применение ультразвуковых колебаний (УЗК) приводит к детоксикации производственных стоков, содержащих хлорорганические соединения, без ввода в систему дополнительных химических реагентов.

The subject of inquiry is industrial waste of chemical plants containing aromatic compounds (phenols). The purpose of the study is the development of essential principles and methods of neutralization of high-toxic aromatic compounds on exposure to ultrasonics. The chemical effects of ultrasonics in aqueous medium occur in conditions of non - linear propagation of oscillations and are related to a phenomenon that is brought about by cavitation, intensive reversal vibrations result in a gap to form a sort of a hallow, the propagation of which causes the occurrence of radical high - reactionary particles. In the case of water, such particles are hydrogen atom and hydroxyl radical ion.

The hydroxyl radical has the property of oxidizing practically all known organic compounds. Being typical electrophilic, OH˙ readily reacts with molecules containing an aromatic ring (chlorinated lignins and their fragments, chlorophenols and phenols). As a result of interaction there is a replacement of side chain - R- groups, by hydroxyl, the splitting of an aromatic nucleus transforming to carboxylic and hydroxy-carboxylic acids. Thus, the practical application of ultrasonic oscillations results in the detoxication of industrial waste, containing aromatic compounds, and makes the introduction of additional reagents to the drain system superfluous.

Стоки пиролизных производств, содержащие ароматические соединения, после обработки в промышленном генераторе ультразвуком частотой ультразвуковых колебаний (УЗК) 20-20 кГц в течение 10-15 мин пригодны для дальнейшей обработки на ступени биологической очистки; а после обработки в поле УЗК на ступени биологической очистки – для замкнутого цикла водопользования в данном производстве.

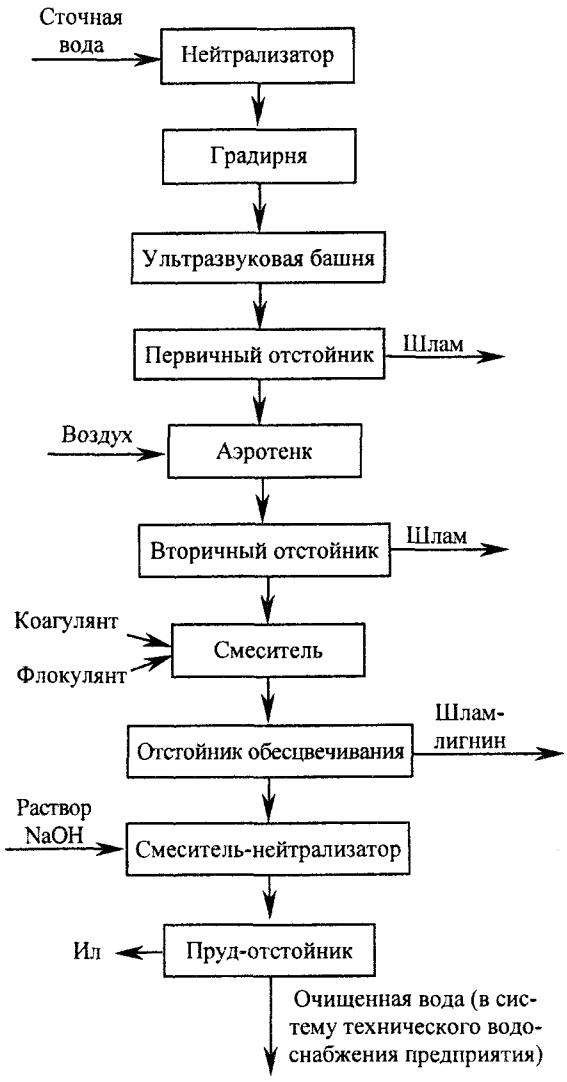
Природа генерируемой ультразвуковой энергии в сплошной среде и механизм воздействия ультразвуковых колебаний на молекулы воды и другие соединения (CCl_4, ClO_2, Cl_2, H_2O_2, O_3), содержащиеся в водных растворах, приводящие к возникновению реакционноспособных радикальных частиц ($OH^•$; $HO_2^•$; $CCl_3^•$;$Cl^•$), рассмотрены в работах [4, 6]. В прикладном отношении звукохимия может быть использована в следующих процессах:

- отбелка целлюлозы с заменой хлорсодержащих реагентов на нехимические окислители [3];
- обезвреживание водных стоков химических предприятий, содержащих хлорароматические соединения, в акустическом поле частотой УЗК 20-22 кГц и до 400 кГц [1, 2];
- разрушение фенолов и их производных, содержащихся в сточных водах пиролизных производств и заводов по производству древесных плит и пластиков.

Методические разработки, приборная и аппаратурная база, интерпретация получаемых экспериментально косвенных показателей изложены в работе [5].

В эксперименте по изучению механизма трансформации фенолов использовались мономеры и димеры – производные фенола. Химизм реакций окисления фенола рассмотрен на примере димера 1-(4-гидроксифенил)-2-(-2-метоксифенокси)-этанол-1. Идентификация продуктов сонолиза методами газохроматографии и масс-спектрометрии позволила установить наличие двух соединений: 1-(4,х-дигидроксифенил)-2-(2-метоксифенокси)-этан-2-ола и 1-(4-гидроксифенил)-пропан-1,3-диола, а также их строение. Реакции окисления димера начинаются с прямого гидроксилирования ароматического ядра; последующее вытеснение боковой цепи приводит к образованию соответствующего альдегида. Элиминирующий нестойкий ароматический эфир разрушается с образованием гваякола и низкомолекулярных оксикарбоновых кислот. Образование ортохинонов с последующей их деструкцией или сшивкой завершает цепь глубоких окислительных превращений фенолов с образованием в конечном продукте окси- и диоксикарбоновых кислот.

На основе выполненных исследований предложена и апробирована последовательно по участкам технологическая схема очистки сточных вод отбельных производств целлюлозно-бумажных предприятий, пиролизных производств, заводов по производству древесных плит и пластиков. Схема



Технологическая схема ультразвуковой обработки и биологической очистки сточных вод

сочетает в себе биологическую очистку и осветление. Ее основное отличие от традиционной заключается во введении перед биологической очисткой ультразвуковой обработки стоков (см.рисунок). Технические параметры схемы следующие:

Плотность ультразвуковой энергии в реакторе, Вт/см^3	0,25-0,45
Частота УЗК, кГц	20-22
Температура среды, °С	20-30
Давление в реакторе, Па	10^5
Продолжительность обработки УЗК, мин	10-15

Участок ультразвуковой обработки при указанных параметрах обеспечивает снижение ХПК на 6,3 %; $БПК_5$ на 11,1 %; $БПК_{пол}$ на 16,4 %, содержания N на 10,7 %, фенолов на 66 %, а также позволяет увеличить глубину последующей биологической очистки. Таким образом, включение участка УЗК в технологические схемы очистных сооружений существенно усиливает процесс очистки сточных вод (особенно с высоким содержанием хлорированных ароматических соединений и фенолов) и снижает содержание вредных примесей до уровня действующих санитарных норм.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Киприанов А.И.* Инициирование химических реакций в жидкофазной среде ультразвуком // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья / Алтайский ун-т. Барнаул, 2002. С.64-67.

2. *Киприанов А.И.* Обезвреживание производственных стоков химических предприятий хлорорганических соединений с использованием звукохимии / А.И.Киприанов, А.В.Викулин, А.В.Пранович; Записки Горного института. СПб, 2001. Т.149. С.24-26.

3. *Киприанов А.И.* Окисление модельных соединений лигнина ультразвуком / А.И.Киприанов, А.В.Пранович, Б.Хольмбом // Изв. СПбЛТА. 1998. Вып.6. С.109-111.

4. *Магулис М.А.* Основы звукохимии. М.: Наука, 1984. 272 с.

5. Ультразвуковое разложение токсичных хлорпроизводных соединений / А.И.Киприанов, А.В.Пранович, В.Л.Богомолец, М.Реунанен // Проблемы химической переработки древесины сырья / СПбЛТА. СПб , 2000. С.45-50.

6. *Heuglein A.* Sonochemistry: historical developments and modern aspects // Ultrasonics. 1987. Vol. 25. №1. P.6-16.