

А.И.Киприанов, А.В.Викулин, А.В.Пранович
Санкт-Петербургская лесотехническая академия им. С.М.Кирова

УДК 66.45.03

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОКОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗВУКОХИМИИ

Объект исследования – производственные стоки химических предприятий, содержащие хлорорганические соединения; цель НИР – разработка научных основ и метода обезвреживания высокотоксичных хлорорганических соединений, находящихся в стоках химических предприятий, воздействием ультразвука.

При сонолизе H_2O , H_2O_2 , CCl_4 и др. в жидкофазной среде образуются радикальные частицы H , OH , Cl , CCl_2 и др., инициирующие реакции окисления хлорароматических веществ – осколков лигнина (олигомеров, димеров, фенолов и других соединений), содержащихся в промышленных стоках, до карбоновых и гидроксикарбоновых кислот с переходом элиминированного хлора в раствор в виде хлорид-аниона.

Стоки отбельных производств целлюлозных предприятий, а также стоки пиролизных производств, содержащие хлорорганические соединения, после обработки в промышленном генераторе ультразвука частотой 20-22 кГц и до 400 кГц в течении 10-15 мин становятся пригодными для дальнейшей обработки на ступени биологической очистки.

После обработки в поле ультразвуковых колебаний на ступени биологической очистки сточные воды могут возвращаться в замкнутый цикл водопользования в данном производстве.

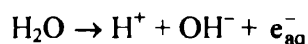
The object of investigation is wastewaters of chemical industry, containing a chlororganic compounds. The purpose of science research is elaboration of science bases and of ultrasound disinfection method of highotoxic chlororganic compounds being in chemical wastewaters. When sonolysis of H_2O , CCl_4 , H_2O_2 , ect. is go on, a radicals H , OH , CCl , ect. are formed. Its radicals initiate a oxidizing reactions with dimers, chlorophenols and other compounds, contained in industry wastewaters, which is finished by carboxylic and hydroxycarboxylic acids formation with organic chlorine elimination. Bleaching wastewaters of Cottlass, Svetlogorsk, and Siktivcar pulp plants is useful for biological cleaning stage after ultrasound influence in generator with 20-22 kHz and to 400 kHz frequency at time 10-50 min. After biological cleaning stage its wastewaters may be used in closed-circuit waterusings.

Расширение спектра и увеличение количества техногенно генерируемых токсичных соединений представляет реальную угрозу для экологической обстановки во всем мире. Особенно интенсивному загрязнению в индустриально развитых странах подвер-

гается водный бассейн. Компонентный состав токсичных соединений весьма широк, но основную их долю составляют галогенопроизводные органические соединения и, в первую очередь, хлорпроизводные алифатического и ароматического строения. Эти со-

единения очень опасны вследствие канцерогенного и мутагенного воздействия на живые организмы. Обезвреживание стоков от токсичных органических соединений заключается в частичном или полном их разрушении. Известные сегодня универсальные способы детоксикации сточных вод являются окислительными: хлорирование, обработка кислородом, озоном, воздействие магнитного поля, электрофлокуляция, ультрафиолетовое облучение, ультразвуковая обработка [1].

Химические эффекты ультразвука в водной среде происходят в условиях нелинейного распространения колебаний и связаны с феноменом возникновения кавитации [2]. Под воздействием интенсивных знакопеременных колебаний происходит разрыв жидкости с образованием полости, развитие которой приводит к возникновению высоко реакционноспособных радикальных частиц. Для воды такими частицами являются атом водорода и гидроксильный радикал [2]:



Гидроксильный радикал способен окислять практически все известные органические соединения; являясь типичным электрофилом, OH^- легко вступает в реакцию с молекулами, содержащими ароматическое кольцо (хлорированные лигнины и их фрагменты, хлорфенолы, фенолы). В результате взаимодействия происходит замещение хлора в боковой цепи и в ядре соединения на гидроксил; элиминированный хлор переходит в раствор в виде хлор-аниона, расщепление ароматического ядра способствует 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. Теоретические представления о природе звукохимических реакций изложены в статье [3], вопросу инициирования химических реакций ультразвуком посвящена работа [4]. Проведенная нами работа [5] по-

зволила создать экспериментальную базу, выявить механизм начала реакции окисления лигнина древесины в поле УЗК, влияние УЗК на процессы деградации хлорированных ароматических соединений.

В системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ проведен сонолиз смеси хлорированных фенолов. Продолжительность обработки УЗК от 6 до 18 мин. Максимальная степень деградации хлорароматических соединений достигала 86 %. Продукты деградации представлены веществами с молекулярной массой на максимуме около 800. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа лорфенолов, обработанных УЗК, следующие:

Соединение	Содержание в пробе мкг
Дихлорфенол	80/.
Монохлорфенол	60/25
2,3,4-трихлорфенол	90/55
3,5-дихлор-2-гидроксibenзальдегид	65/20
Трихлорфенол	120/70
Диметилхлорфенол	80/60
Этиловый эфир 4-хлорбензойной кислоты	15/8

Примечание. В числителе и знаменателе до и после обработки УЗК соответственно.

Под действием УЗК первыми исчезают 2,4-2,5- и 2,6-дихлорфенолы; 4-хлор-1,3-бензен-диол; 3,5-дихлор-2-гидроксibenзальдегид; 3- и 4-хлорфенолы. Наиболее устойчивы к звукохимическим превращениям 2,4,6- и 2,3,5-трихлорфенолы. В производственных стоках химических предприятий, в частности отбельных цехов отбельных заводов, наряду с простыми хлорфенолами присутствуют высокозамещенные (вплоть до пентахлорфенолов) хлорфенолы фенильного, гваяцильного, катехинового, сиригильного рядов. Ультразвуковая обработка водных растворов пентахлорфенола, тетрахлоргваякола, тетрахлоркатехола и 2,3,4,6-тетрахлорфенола показала, что на начальной стадии обработки УЗК происходит гидроксильрование ароматического кольца, далее, в зависимости от строения образующегося гидроксикиклогексанолевого радикала, атомы хлора или метоксильная группа замещается на гидроксил.

Образующиеся ди- и три-гидроксированные хлорфенолы разрушаются с расщеплением ароматического ядра и с образованием щавелевой гидроксипропановой, малеиновой, суцциновой и фумаровой кислот.

Ультразвуковой обработке подвергались производственные сточные воды отбельных производств Котласского и Сыктывкарского целлюлозных предприятий. Основные показатели проб стоков следующие:

Взвешенные вещества, мг/дм ³	9,0/18,0
Сухой остаток, мг/дм ³	409,0/598,0
Прокаленный остаток, мг/дм ³	231,0/139,0
pH	10,4/5,9
XПК, мг O ₂ /дм ³	1834,0/1745,0
БПК ₅ , мг O ₂ /дм ³	160,0/176,0
Хлориды, мг/дм ³	705,0/298,0
Фенолы, мг/дм ³	1,2/3,5

Примечание. В числителе и знаменателе соответственно показатели стоков Котласского ЦБК и Сыктывкарского ЛПК.

Эксперименты проводились в лабораторных условиях и на производстве. В производственных условиях использовался промышленный ультразвуковой генератор УЗГЗ-4БТ.3.119.039 с магнитострикционным преобразователем ПМС-2,5-18. Обрабатываемая жидкость размещалась в проточной ванне. Показатели обработки УЗК: частота 22 и 44 кГц, плотность ультразвукового потока 0,45 и 2,3 Вт/см²; время обработки 6-18 мин.

Исследование показало, что УЗК приводит к уменьшению показателя БПК_{полн}, а также биохимического показателя, характеризующего способность сточной воды к биологическому окислению. Так БПК_{полн} снижается с 504 до 450 мг O₂/дм³ (при частоте 44 кГц) и до 370 мг O₂/дм³ (при частоте 22 кГц), биологический показатель соответственно с 0,28 до 0,25 и 0,20.

Выводы

Инициирование химических реакций превращения ароматических соединений –

моделей структурных единиц лигнина древесины – ультразвуковым воздействием в системах H₂O и H₂O CCl₄ указывает, что активными радикальными частицами являются продукты гомолитического разрушения молекул воды и четыреххлористого углерода в поле ультразвуковых колебаний: OH[•], Cl[•], CCl₃[•]. Образующиеся при этом хлорпроизводные с различной степенью замещения далее деградируют путем окислительной димеризации с образованием углерод-углеродных связей между ароматическими димерами и возникновением хиноидных конденсированных структур. Следовательно, возможна активная детоксикация производственных стоков от хлорированных веществ ультразвуком.

Хлорфенолы и их производные деградируют с замещением хлора, метаксильных групп на гидроксил с последующим расщеплением ароматического ядра.

Производственные стоки отбельных производств целлюлозных заводов после обработки УЗК полностью детоксированы от хлорорганических соединений и пригодны для обработки на ступени биологической очистки. После ступени биологической очистки сточные воды могут возвращаться в производственный цикл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М. Общехимическая технология / А.М.Кутепов, Т.И.Бондарева, М.Г.Берингартен. М.: Высшая школа, 1985.
2. Марзулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция. М.: Химия, 1986.
3. Henglein A. Sonocemistry: historical developments and modern aspects // Ultrasonics. 1987. Vol.25. № 1.
4. Высоцкая Н.А. Реакционная способность радикалов OH[•], OH₂[•], O[•] и атомов кислорода // Успехи химии. 1973. Т.42.
5. Киприанов А.И. Окисление модельных соединений лигнина ультразвуком / А.И.Киприанов, А.В.Пранович, Б.Хольмбом // Изв. СПбЛТА. 1998. Вып.6.