

УДК 541.135+547.0

Окислительная очистка подскипидарных вод сульфатно-целлюлозного производства интермедиатами каталитического разложения H_2O_2

Н. В. ЧАЕНКО¹, Г. В. КОРНИЕНКО¹, В. Л. КОРНИЕНКО¹, Г. И. СТРОМСКАЯ², Ф. М. ГИЗЕТДИНОВ²¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: kvl@icct.ru

²ОАО СИБНИИ ЦБП, а/я 464, Братск 665718 (Россия)

(Поступила 09.07.04)

Аннотация

Проведены исследования окислительной очистки подскипидарных вод сульфатно-целлюлозного производства, содержащих сероводород, метилмеркаптаны, тиметилсульфиды, диметилдисульфиды, скипидар, метанол. В качестве окислителя выбран пероксид водорода. Установлено, что сероводород, диметилсульфиды, диметилдисульфиды легко окисляются в присутствии H_2O_2 . Метилмеркаптаны и другие органические соединения более эффективно окисляются классическим реактивом Фентона (H_2O_2 , $FeSO_4$, pH 2–3) и электрохимическим способом с использованием H_2O_2 .

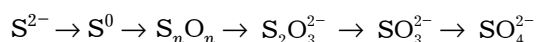
ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в подскипидарных водах сульфатно-целлюлозного производства содержится большое количество минеральных и органических растворенных веществ. Неприятный запах потока, обусловленный наличием метилмеркаптана, диметилсульфида, диметилдисульфида и сероводорода, не исчезает даже при тысячекратном разбавлении [1]. Сброс дурнопахнущих сточных вод без соответствующей очистки создает большую экологическую напряженность и может привести к нарушению кислородного режима в водоемах и, следовательно, к гибели рыб, микроорганизмов, растительности.

Для очистки таких вод предложены различные способы: аэрация, хлорирование, ректификация, дистилляция, обработка дымовыми газами, окисление кислородом воздуха под давлением, экстракция, адсорбция и микробиологическое окисление [1]. Один из наиболее интересных и перспективных методов очистки от сульфидов – окисление кислородом воздуха в присутствии катализаторов, позволяющих проводить очистку в обычных

условиях. В качестве катализаторов испытаны гидроксид и соли железа, соли меди и марганца, а также активированный уголь [2, 3].

Из опубликованных в литературе данных следует, что в зависимости от условий процесса может быть получен ряд продуктов с различной степенью окисления серы:

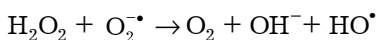
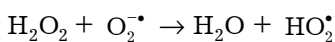
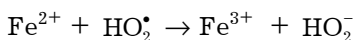
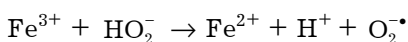
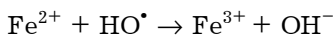
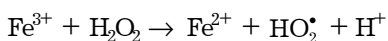
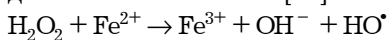


Использование пероксида водорода как одной из форм связанного кислорода имеет ряд преимуществ, таких как высокая растворимость в водных растворах, отсутствие необходимости работы в режиме повышенного давления, а также высокий стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 (в кислых средах $E^0_{H_2O_2/H_2O} = +1.776$ В, в щелочных – +0.88 В) [4].

Известно, что H_2O_2 как более сильный окислитель по сравнению с молекулярным кислородом в присутствии катализаторов разложения – металлов переменной валентности (ионов железа, меди, ванадия, марганца и др.) – образует высокореакционные интермедиаты (HO^\bullet , HO_2^- , HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$) с различной

окислительной способностью, что приводит к деструкции органических веществ с полной минерализацией до CO_2 и H_2O [5–9].

Проведенные в работе [10] исследования окислительной очистки сточных вод золоотвалов термической переработки горючих сланцев показали, что применение H_2O_2 в варианте реактива Фентона резко снижает токсичность сточных вод за счет избирательного окисления фенольных соединений. Классический способ получения радикалов HO^\bullet , открытый Фентоном [11], заключается в каталитическом распаде H_2O_2 в кислой среде в присутствии Fe^{2+} и описывается следующим стадийным механизмом [12]:



Наличие в подскипидарных водах наряду с H_2S органических соединений (метилмеркаптанов, диметилсульфидов, скипидара, метанола) позволяет предположить, что использование H_2O_2 для каталитического получения высоко-реакционных интермедиатов должно привести к эффективному окислению, как серосодержащих, так и органических соединений.

Цель данной работы – исследование возможностей применения H_2O_2 для эффективной окислительной очистки подскипидарных вод от различных серосодержащих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для окислительной обработки использовали пробы подскипидарной воды Братского лесопромышленного комплекса следующего состава, мг/л: H_2S 2.5417, метилмеркаптан 1.2969, диметилсульфид 508.14, диметилдисульфид 237.97, скипидар 0.843, метанол 3335.0. Окислительную обработку пробы объемом 50 мл проводили в термостатируемой ячейке при 50°C с магнитной мешалкой и перемешиванием в течение 2 ч.

Определение сероводорода, метилмеркаптана, диметилсульфида, диметилдисульфида проводили на газовом хроматографе «Цвет» с пламенно-фотометрическим детектором по методике [13], основанной на хроматографическом разделении и селективном обнаружении серосодержащих соединений пламенно-фотометрическим детектором. Использовалась хроматографическая колонка 4-Д из фторопласта с внутренним диаметром 0.3 м, длиной 2.5 м; хроматографическая насадка: 15 % ПЭГ на целите С-22.

Определение скипидара и метанола проводили на газовом хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором по методике [14]. Колонка хроматографическая 4-Д из фторопласта с внутренним диаметром 0.3 м, длиной 2.5 м; хроматографическая насадка: 15 % сквалана на Cromaton N-AW. Погрешность определений не превышает 25 %.

Согласно данным предварительного определения катионов металлов в подскипидарной воде, проведенного атомно-адсорбционным методом, обнаружено присутствие металлов переменной валентности в количестве, мг/л: ионы никеля – 0.2, железа – 0.3, кобальта – 0.1.

Исходя из состава подскипидарной воды, нами опробовано несколько схем проведения процесса окисления: а) окисление H_2O_2 при температуре 50°C без добавления других реагентов; б) окисление реактивом Фентона при температуре 50°C ; в) окисление в электрохимической ячейке интермедиатами анодного окисления воды и H_2O_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление H_2O_2 при температуре 50°C без добавления других реагентов

Наличие в исходной воде ионов переменной валентности при слабощелочной реакции среды и температуре 50°C , увеличивающих кинетическую нестабильность H_2O_2 , позволило провести процесс окисления H_2O_2 без дополнительного введения других реагентов. Полученные результаты (табл. 1) свидетельствуют о том, что H_2O_2 эффективно (на 99 %) окисляет сероводород, диметилсульфид, диметилдисульфид. Эффективность окисления

ТАБЛИЦА 1

Эффективность окисления сточных вод пероксидом водорода, реактивом Фентона и электрохимическим способом

Концентрация H_2O_2 , моль/л	Эффективность окисления, %					
	Сероводород	Метил- меркаптан	Диметил- сульфид	Диметил- дисульфид	Метанол	Скипидар
<i>Пероксид водорода</i>						
0.11	99.15	62.95	99.99	98.98	88.16	91.72
0.20	99.59	77.22	99.99	98.84	89.17	79.53
0.41	91.42	95.13	99.99	99.91	88.42	90.47
0.65	99.94	92.45	99.99	99.95	88.69	92.88
<i>Реактив Фентона</i>						
0.02	99.00	98.55	99.91	98.95	88.41	84.57
0.11	98.72	97.84	99.99	98.74	86.87	93.16
0.20	99.40	99.36	99.99	99.71	92.42	93.52
0.40	98.08	99.86	99.99	99.99	78.29	93.34
0.65	99.93	99.82	99.99	99.99	95.85	93.86
<i>Электрохимический способ</i>						
0	99.75	86.25	85.30	85.01	25.52	28.95
0.4	98.75	99.88	99.99	99.99	79.31	100.00

метилмеркаптана возрастает с 62.5 до 95.1 % с увеличением концентрации H_2O_2 . Содержание метанола в сточной воде снизилось с 3335.0 до 370 мг/л (88 %).

Хроматографический анализ показал наличие в пробе неидентифицированного вещества, содержание которого может достигать 0.020–0.035 мг/л.

Окисление реактивом Фентона при температуре 50 °С

Анализ результатов обработки подскипидарной воды с использованием классического реактива Фентона (H_2O_2 , $FeSO_4$ в кислой среде) показывает (см. табл. 1), что эффективное окисление сероводорода, диметилсульфида, диметилдисульфида (99 %) достигается при меньшем содержании H_2O_2 – 0.74 г/л. Концентрация метилмеркаптана при этом также снижается (98.6 %).

Метанол окисляется только на 88.4 %. Для повышения эффективности окисления метанола до 92.4 % необходимо увеличить расход H_2O_2 в 10 раз (до 7.4 г/л). Остаточное содержание скипидара составляет менее 0.06 г/л (~7 %).

Проведенный хроматографический анализ показал, что окисляемые вещества присутствуют только в остаточных количествах. Помутнение раствора хлорида кальция при пропускании выделяющихся газообразных продуктов свидетельствует о минерализации органических соединений до CO_2 . Увеличение массы осадка $BaSO_4$ подтверждает, что окисление сульфидов протекает с образованием сульфат-ионов.

Окисление в электрохимической ячейке интермедиатами анодного окисления воды и H_2O_2

Электрохимическая схема окислительной очистки включала использование оксидно-свинцового анода и графитового катода в кислой среде (рН 2.3). Пробу подкисляли H_2SO_4 . Окисление проводили в бездиафрагменном электролизере в объеме воды, равном 50 мл, без H_2O_2 и с добавлением его (0.4 моль/л) в раствор. Сила тока составляла 200 мА. Результаты анализа электролита после электролиза приведены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют об увеличении эффективности окисления

сточной воды при дополнительном введении H_2O_2 . В то же время введение H_2O_2 не сказалось на изменении концентрации сероводорода, который эффективно (99.75 %) окисляется на оксидно-свинцовом аноде. Следует также отметить, что в отсутствие в растворе H_2O_2 с течением времени происходила пассивация анода и напряжение на электролизере сильно возрастало, а сила тока резко падала. При добавлении H_2O_2 в электролит подобных явлений не отмечалось. Анализ электролита после электролиза показал наличие в растворе только остаточных концентраций исходных веществ.

Скипидар при этих условиях окислился полностью: анализ показал полное его отсутствие в пробе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение результатов примененных схем окисления показывает, что все три схемы позволяют провести сравнительно глубокую очистку подскипидарной воды. Однако при выборе наиболее эффективной схемы окислительной очистки следует исходить из состава подскипидарных сточных вод и эконо-

мических расчетов. Сероводород, диметилсульфиды, диметилдисульфиды легко окисляются в присутствии H_2O_2 независимо от схемы окисления. Метилмеркаптаны и другие органические соединения более эффективно окисляются классическим реактивом Фентона и электрохимическим способом с использованием H_2O_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 О. И. Яковлева, Н. И. Ткаченко, Очистка сточных вод, Лесн. пром-сть, Москва, 1975.
- 2 Очистка и рекуперация промышленных выбросов, Под ред. В. Ф. Максимова, И. В. Вольфа, Лесн. пром-сть, Москва, 1989.
- 3 Л. А. Алферова, Г. А. Титова, *Бумажная пром-сть*, 10 (1966) 74.
- 4 Н. В. Коровин, Общая химия, Высш. шк., Москва, 1998, с. 541.
- 5 C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 125.
- 6 C. Walling, G. M. El-Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 844.
- 7 M. A. Oturan, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 475.
- 8 N. K. Vel Leitner, M. Dore, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 99 (1996) 137.
- 9 А. Я. Сычев, В. Г. Исак, *Успехи химии*, 64 (1995) 1183.
- 10 С. В. Прейс, С. Б. Каменев, Ю. И. Каллас, *Химия и технология воды*, 16 (1994) 83.
- 11 H. S. Fenton, *J. Chem. Soc.*, 65 (1894) 899.
- 12 N. Hri, *Chem. Rev.*, 50 (1952) 375.
- 13 А. с. 01.10.211 РФ, 2001.
- 14 А. с. 224.01.10.137 РФ, 2003.