

## ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

© 2009 П.А. Карпов<sup>1</sup>, С.В. Суховерхов<sup>1</sup>, Н.Б. Кондриков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии ДВО РАН

<sup>2</sup> Институт химии и прикладной экологии ДВГУ, Владивосток

Изучен метод гидротермальной деструкции стойких органических загрязнителей на модельном растворе п-хлорфенола с использованием в качестве окислителя  $H_2O_2$ . Создана экспериментальная установка для проведения реакций в проточном режиме. Выявлено, что деструкция модельного раствора проходит с образованием малотоксичных не опасных органических соединений. Повышение концентрации  $H_2O_2$  является малоэффективным для полного разложения стойких органических загрязнителей в модельном растворе.

Ключевые слова: гидротермальная деструкция, органические загрязнители, модельный раствор

Содержащиеся в сточных водах промышленных предприятий и производств хлорфенолы наносят необратимый ущерб экологии и здоровью человека. Очистка сточных вод от данных стойких органических загрязнителей является одной из наиболее актуальных и трудно-решаемых задач как в научном, так и в технологическом направлениях [1]. По данным Всемирной организации здравоохранения хлорфенолы входят в список приоритетных загрязнителей питьевой воды и рыбохозяйственных водоемов, а также включены в список Женевской конвенции стойких органических загрязнителей. Они обладают сильными токсическими и кумулятивными свойствами, относятся к четвертому классу опасности. Токсичность хлорфенолов повышается с увеличением числа атомов хлора в молекуле, поэтому пентахлорфенол относится ко второму классу опасности. Воздействуя на организм человека, хлорфенолы вызывают мутагенные реакции, хромосомные изменения и, действуя как клеточный яд способствуют развитию некоторых онкологических заболеваний.

Основными антропогенными источниками поступления хлорфенолов в водные экосистемы являются сточные воды предприятий органического синтеза, производства красителей и гербицидов, целлюлозно-бумажной, нефтеперерабатывающей, химической, фармацевтической и деревообрабатывающей промышленности, комплексы очистки воды, в которых используется хлорирование [2]. Хлорфенолы являются плохо деградируемыми в обычных условиях соединениями. В настоящее время для очистки сточных вод, содержащих хлорфенолы, используют различные методы. Основными являются деструктивные методы, основанные на парофазном и жидкофазном окислении, озонировании, обработке

хлором и хлорсодержащими агентами, окислении кислородом воздуха, пероксидом водорода, обработке ультрафиолетом [3]. Также широко используются (особенно на предприятиях с замкнутым циклом водопотребления) регенеративные методы, включающие в себя очистку перегонкой и ректификацией, ионнообменный, адсорбционный и электросорбционный способы. При определенных условиях для очистки сточных вод, содержащих хлорфенолы, могут быть использованы биологические методы. Из перечисленных методов наиболее привлекательным, с точки зрения экологии и экономических показателей, является окисление перекисью водорода. В окислении перекисью водорода может использоваться как самостоятельно в виде 30%-го водного раствора [4], так и в присутствии катализаторов: реактива Фентона [5], сложных катализаторов на основе металлов и углерода [6], фотокатализаторов [7]. Метод позволяет получать менее токсичные, а в ряде случаев нетоксичные соединения.

**Цель исследования:** изучить влияние концентрации окислителя и температуры на деструкцию стойкого органического загрязнителя пентахлорфенола в водном растворе.

**Экспериментальная часть.** Для окислительной деструкции была разработана установка, позволяющая при высоком давлении и температуре осуществлять разложение хлорированных соединений в модельном растворе. Установка представляет собой проточный реактор 1 в виде трубки из нержавеющей стали с тефлоновой вставкой, защищающей внутреннюю полость реактора от коррозии. С внешней стороны реактора расположен нагревательный элемент 2, заключенный в кожух. Контроль температуры в реакторе осуществляем с использованием преобразователя термоэлектрического ДТПЛ011-0,5/1,5 3, закрепленного с наружной стороны реактора. Показатели давления фиксировали манометром 4. Преобразователь термоэлектрический подключили к измерителю-регулятору двухканальному модели ТРМ 202 5, который позволяет автоматически, без участия человека, поддерживать

*Карпов Павел Александрович, ведущий инженер-технолог группы перспективных технологий. E-mail: [paха.76@mail.ru](mailto:paха.76@mail.ru)*

*Суховерхов Святослав Валерьевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией элементного и молекулярного анализа*

*Кондриков Николай Борисович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии и физико-химических проблем экологии*

заданный температурный режим. Подачу модельного раствора и окислителя осуществляли хроматографическими насосами высокого давления Shimadzu LC-20AC 6. Во избежание разрушения реактора и сохранности насосов на выходе установлен регулируемый подрывной клапан высокого давления 7. Для охлаждения реакционной смеси на выходе из реактора установлен проточный водяной холодильник 8. Схема установки представлена на рис. 1.

Модельные растворы были приготовлены путем растворения п-хлорфенола в воде, концентрация  $C_{исх.} = 0,9965$  мг/мл. Подачу модельного раствора и окислителя  $H_2O_2$  в реактор осуществляли со скоростью каждого насоса 1 мл/мин. Нагрев реактора осуществляли в диапазоне температур  $100-250^{\circ}C$ . Давление в реакторе не превышало  $150$  кг/см<sup>2</sup>. В качестве реактивов для проведения исследования использовали п-хлорфенол – химически чистый,  $H_2O_2$  с начальной концентрацией 36% - химически чистый.

Анализ п-хлорфенола и продуктов его окисления проводили на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Разделение проводили на капиллярной колонке RTX-5MS (30 м \* 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм) при программировании температуры от  $50^{\circ}C$  (3 мин) до  $250^{\circ}C$  (20 мин), скорость подъема температуры  $25^{\circ}C/мин$ . Пробы вводили в инжектор с программированием температуры (PVT), начальная температура  $100^{\circ}C$  (3 мин), затем подъем до  $300^{\circ}C$  со скоростью  $400^{\circ}C/мин$  и выдержка 7,5 мин. Температура детектора ПИД  $300^{\circ}C$ .

Идентификацию продуктов окисления п-хлорфенола проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 с капиллярной колонкой DB-5ms (30 м \* 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм). Условия анализа описаны выше (аналогичны условиям анализа ГЖХ). Процесс деструкции п-хлорфенола исследовали в зависимости от температуры и концентрации окислителя. Влияние температуры показано на рис. 2.

При использовании окислителя с концентрацией 3% и повышении температуры реактора выше  $200^{\circ}C$  наблюдается резкое снижение содержания парахлорфенола в модельном растворе. При подаче окислителя одновременно с модельным раствором происходит его разбавление в 2 раза. За время пребывания модельного раствора в реакторе в течение 20 мин. при температуре  $250^{\circ}C$  концентрация п-хлорфенола снижается в 2 раза. При температуре реактора  $250^{\circ}C$  и выше идет полное разложение п-хлорфенола. В растворах подвергавшихся термообработке обнаружено, что деструкция п-хлорфенола сопровождается образованием в качестве продуктов реакции ацетона, малоновой кислоты и триацетонтрипероксида (рис. 3). Концентрация продуктов реакции, в свою очередь, снижается с повышением

температуры деструкции. Полученные данные показывают, что повышение концентрации  $H_2O_2$  в 2 раза не приводит к радикальному снижению содержания п-хлорфенола в модельном растворе. На первоначальной стадии процесса при температуре  $100$  и  $150^{\circ}C$  наблюдается ускорение разложения загрязнителя по сравнению с использованием окислителя меньшей концентрации. При повышении температуры до  $200$  и  $250^{\circ}C$  деструкция проходит с теми же показателями, что и при использовании окислителя с 3%-ой концентрацией.

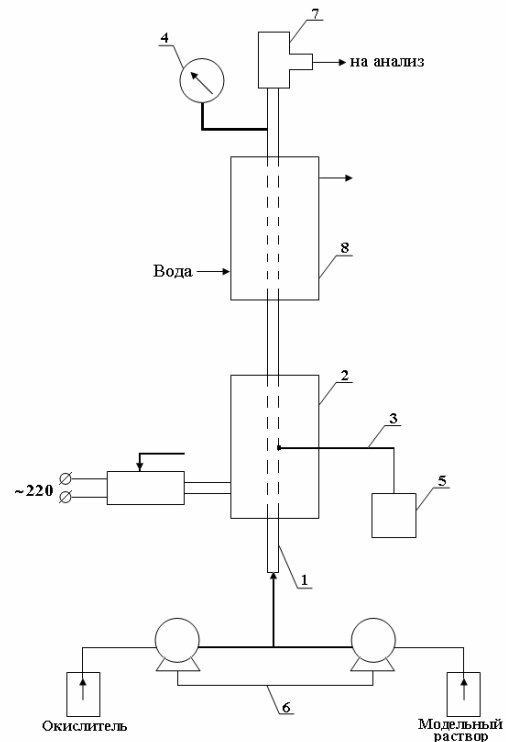


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

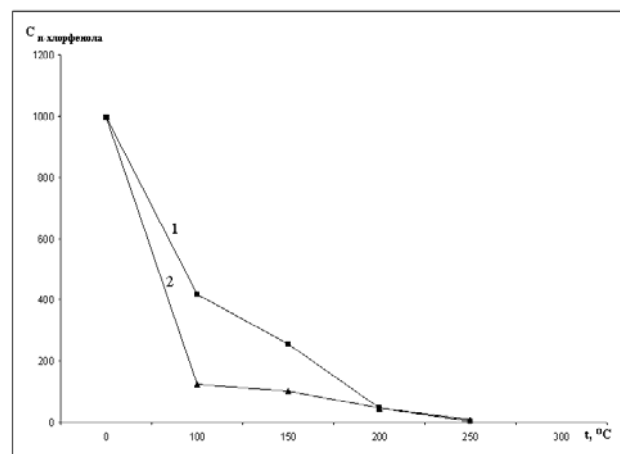


Рис. 2. Влияние температуры на процесс деструкции п-хлорфенола:

- 1 – концентрация  $H_2O_2$  3%,
- 2 – концентрация  $H_2O_2$  6%.

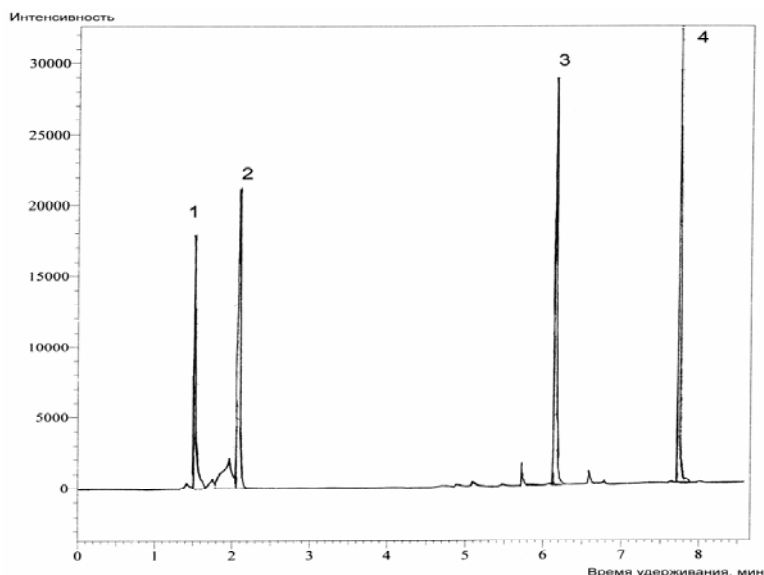


Рис. 3. Хроматограмма продуктов гидротермального окисления: 1-ацетон, 2- малоновая кислота, 3-триацетонтрипероксид, 4- п-хлорфенол

**Выводы:** Установлено, что гидротермальная деструкция п-хлорфенола с применением в качестве окислителя  $H_2O_2$  является эффективной для разложения стойких органических загрязнителей. Образующиеся в результате деструкции ацетон, малоновая кислота и триацетонтрипероксид являются малотоксичными и способными к дальнейшей самодеградации под воздействием факторов окружающей среды. Использование окислителя с более высокой концентрацией не оказывает влияния на эффективность процесса, как с технологической, так и с экономической точки зрения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Плотникова, А.В. Локальная очистка фенолсодержащих сточных вод. Экология и промышленность России - 2009. - №5. - С.7.
2. Лазарев, Н.В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Том 1. Органические вещества / Н.В.

Лазарев, Э.Н. Левина. - Л.: Химия, 1976. - С. 406-409.

3. Xu, Xinhua. Catalytic Wet Air Oxidation of o-Chlorophenol in Wastewater / Xu Xinhua, Wang Dahui // Chinese J. Chem. Eng. - 2003. - 11 (3). - P. 352.
4. Проскураков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскураков, Л.И. Шмидт. - Л.: Химия, 1977. - С.215.
5. Волгина, Т.Н. Исследование деструкции фенола окислительным способом / Т.Н. Волгина, О.С. Кукурина, В.Т. Новиков // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005 (13). - С. 41.
6. Чаенко, Н.В. Окислительная очистка подкислидарных вод сульфатно-целлюлозного производства интермедиами каталитического разложения  $H_2O_2$  / Н.В. Чаенко, Г.В. Корниенко, В.Л. Корниенко и др. // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005 (13). - С.559.
7. Zhao, Deming. Degradation of 4-Chlorophenol Solution by Synergetic Effect of Dual-frequency Ultrasound with Fenton Reagent / Zhao Deming, Xu Xinhua, Lei Lecheng, Wang Dahui // Chinese J. Chem. Eng. - 2005. - 13 (2). - P. 204.

## STUDING THE STABLE ORGANIC POLLUTANTS THERMAL DESTRUCTION

© 2009 P.A. Karpov<sup>1</sup>, S.V. Suhoverhov<sup>1</sup>, N.B. Kondrikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry FEB RAS

<sup>2</sup>Institute of Chemistry and Applied Ecology Far-East State University, Vladivostok

The method of hydrothermal destruction of stable organic pollutants on a modelling solution n-chlorophenol with use as oxidizer  $H_2O_2$  is studied. Experimental installation for carrying out the reactions in a cross-flow regime is created. It is revealed, that modelling solution destruction passes with formation of small toxic, not hazard organic compounds. Increase the  $H_2O_2$  concentration is ineffective for full molding the stable organic pollutants in a modelling solution.

Key words: hydrothermal destruction, organic pollutions, modelling solution

Pavel Karpov, Leading Engineer-Technologist in Perspective Technologies Group. E-mail: paxa.76@mail.ru  
Svyatoslav Suhoverhov, Candidate of Chemistry, Head of the Element and Molecular Analysis Laboratory  
Nikolay Kondrikov, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry and Physical-Chemical Problems of Ecology