

УДК 544.03, УДК 54.058

ОКИСЛЕНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

©2018 г. С. В. Мазанов, А. У. Аетов*, Р. А. Усманов, Р. Р. Габитов,
З. И. Зарипов, Ф. М. Гумеров

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*aetovalmaz@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2018 г.

Экспериментально исследовано окисление уксусной кислоты (УК) в 10 %-ном водном растворе при 673—748 К и 25 МПа на установках периодического и непрерывного действия. В качестве окислителя использован пероксид водорода. Степень превращения УК определена на основании показателя химического потребления кислорода.

Ключевые слова: сверхкритическое водное окисление, уксусная кислота, pH, химическое потребление кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

Сложность очистки сточных вод (СВ), образующихся в крупнотоннажных химических производствах, в том числе и целлюлозно-бумажном, определяется их многокомпонентностью. В их состав входят гемицеллюлозы, лигнин, а также низкомолекулярные кислоты, кетоны и другие соединения [1]. В результате поступления в водоем указанных СВ снижается прозрачность воды, изменяется ее цвет, появляются специфические неприятные запах и привкус, увеличивается содержание взвешенных веществ, сульфатов и хлоридов, возрастает содержание органических веществ, уменьшается содержание растворенного кислорода [2, 3].

Для снижения негативного влияния на окружающую природную среду широко применяются окислительные методы очистки СВ химических производств. Это обусловлено более полным превращением сложных органических веществ под воздействием окислителей с образованием простых соединений, легко усваиваемых микроорганизмами в ходе биологической очистки или в процессах самоочищения водоемов [4]. К одному из перспективных способов очистки органических отходов можно отнести процесс окисления в сверхкритической воде (СК-воде), который характеризуется высокой эффективностью разрушения органических отходов, а также безопасностью для окружающей среды (отсутствие выбросов, связанных со сжиганием) [5, 6]. Высокие скорости реакций и полнота химических превращений в этом случае связаны с тем, что процессы протекают в условиях молекулярной дисперсности реагентов, находящихся в высокотемпературном флюиде в гомогенной фазе при невысокой плотности. Реакции окисления органических веществ являются экзотермическими, что позволяет использовать тепло самих реакций как для поддержания температурного режима, так и для компенсации энергозатрат на разогрев реагентов [7—9].

Несмотря на все плюсы метод сверхкритического водного окисления (СКВО) относительно дорогостоящий, поэтому предварительно процесс проводят на модельных жидкостях для выявления лучших условий его осуществления. Для исследования эффективности процесса СКВО в качестве модельного соединения выбрана УК и изучено ее окисление пероксидом водорода.

Имеются примеры использования УК в качестве модельного вещества в жидкофазном окислении [10], в том числе — при высоких давлениях [11] (около 400 атм), а также в СК-воде [12—14], с использованием в качестве окислителя пероксида водорода и перманганата калия [15]. Имеются сведения о том, что УК является ключевым промежуточным продуктом СКВО углеводородов, что существенно влияет на кинетику окисления [12].

На основании изучения окисления модельных соединений можно повысить эффективность работы установки, регулируя режимы, длительность процесса и его отдельных частей и, тем самым, оптимизировать процесс в целом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие УК (10 %-ного водного раствора) с 30 %-ным водным раствором пероксида водорода исследовали на установках периодического [16] и проточного [17] типа при 673—748 К и 25 МПа.

Одним из оценочных параметров эффективности окисления является химическое потребление кислорода (ХПК) — количество кислорода, потребляемое при полном окислении органических компонентов до неорганических продуктов [18]. Величину ХПК определяли с помощью фотометрического анализатора «Эксперт-003-ХПК» с термореактором на 26 проб в соответствии с ГОСТ Р 52708-2007. Сущность метода измерения заключается в обработке пробы воды серной кислотой и бихроматом калия при заданной температуре в присутствии сульфата серебра (катализатора окисления) и сульфата ртути(II), используемого для снижения влияния хлоридов. Определение значений ХПК в заданном диапазоне концентраций осуществляли путем измерения оптической плотности исследуемого раствора при заданном значении длины волны (430 или 605 нм, в зависимости от диапазона измерения) с использованием градуировочной зависимости оптической плотности раствора от значения ХПК [19].

В качестве дополнительного показателя в проточном режиме с помощью анализатора ионного состава «ПАИС 01рН» измеряли значение pH [20].

Степень превращения УК в процессе СКВО определяли по формуле:

$$X = 1 - \frac{ХПК_к}{ХПК_н}, \quad (1)$$

где ХПК_н и ХПК_к — показатели химического потребления кислорода до и после реакции, мгO₂/л.

Избыток используемого кислорода в пероксиде водорода рассчитывали по следующему уравнению:

$$O_2(\%) = \frac{[O_2]_a}{[O_2]_s} \cdot 100, \quad (2)$$

где $\frac{[\text{O}_2]_a}{[\text{O}_2]_s}$ — отношение фактического количества окислителя (в пересчете на кислород), используемого при проведении эксперимента, к его стехиометрическому количеству, рассчитанному на основании измеренного показателя ХПК.

Количество УК в растворе после СКВО в проточном режиме определяли на газовом хроматографе Clarus 680 с азотно-фосфорным и масс-селективным детекторами в следующем режиме: температура испарителя 200 °С; температура колонки (Elite WAX-ETR, 50 м × 0,32 мм) 80 °С, выдержка 1 мин; подъем до 200 °С со скоростью 5 °С/мин, выдержка 5 мин; объем вводимой пробы 0,2 мкл, деление потока — 1/100.

Исследования ИК-спектров образцов продукта реакции, полученных в проточном режиме, производили на ИК-спектрометре BRUKER TENSOR 27 в диапазоне длин волн 400—7000 см⁻¹, с разрешением 1 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 и на рисунке представлены результаты экспериментов по окислению УК пероксидом водорода, проведенных на установках периодического и проточного типа. Их сравнение показывает, что с ростом температуры степень превращения УК увеличивается, причем в большей степени — в непрерывном режиме. Изменение pH образцов продуктов окисления в проточном режиме с повышением температуры и продолжительности реакции указывает на такую же зависимость степени превращения от этих параметров. Наименьшее значение ХПК достигается при 748 К при длительности реакции 32 мин; степень превращения, рассчитанная по формуле (1), составляет 77 %.

Таблица 1

**ХПК продукта реакции СКВО уксусной кислоты пероксидом водорода
на периодической установке (25 МПа)**

№	Температура, К	Время, мин	ХПК, мг O ₂ /л
0*	—	—	11590
1	673	10	8950
2		20	7300
3		30	6120
4	698	10	8465
5		20	7215
6		30	6130
7	748	10	7025
8		20	5875
9		30	5125

*Исходные значения для 10 %-ного раствора уксусной кислоты.

Таблица 2

ХПК и pH продукта реакции СКВО уксусной кислоты пероксидом водорода на проточной установке (25 МПа)

№	Температура, К	Время, мин	ХПК, мг О ₂ /л	pH
0*	—	—	11590	1,50
1	673	4	7885	1,60
2		8	7120	1,80
3		12	6430	1,85
4		16	5620	1,90
5		20	4950	2,05
6		24	4115	2,15
7	698	4	7280	1,70
8		8	6275	1,85
9		12	5435	2,15
10		16	4875	2,20
11		20	4325	2,30
12		24	3750	2,40
13		28	3250	2,30
14		32	3105	2,40
15	748	4	6015	1,80
16		8	5100	2,00
17		12	4750	2,30
18		16	4325	2,40
19		20	3910	2,60
20		24	3425	2,70
21		28	3115	2,80
22		32	2645	2,80

* Исходные значения для 10 %-ного раствора уксусной кислоты.

Резюмируя, можно сказать, что эффективность процесса СКВО уксусной кислоты 30 % раствором пероксида водорода в проточном режиме, выше, чем в периодическом (см. рисунок).

По данным хроматографического анализа в растворе остается небольшое количество примесей органических соединений, в частности, фенола. Газообразные продукты реакции представлены в основном CO₂, CH₄ и H₂, что согласуется с литературными данными [21–23].

Таким образом, продемонстрирована возможность окисления УК, как модельного соединения, в среде СК-воды пероксидом водорода и достижения ее высоких степеней превращения. Проточный режим проведения процесса СКВО в этом случае является предпочтительным. Очевидно, что в реальных технологических

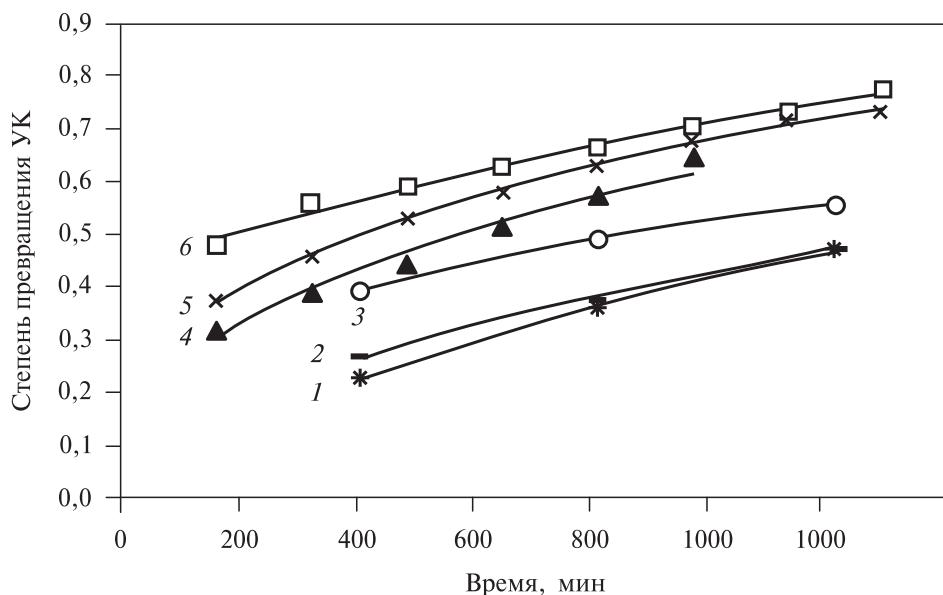


Рисунок. Степень окисления уксусной кислоты при воздействии пероксида водорода (25 МПа):

периодический режим: 1 – 673 K, 2 – 698 K, 3 – 748 K; проточный режим: 4 – 673 K, 5 – 698K, 6 – 748 K

условиях потребуется использовать избыток пероксида водорода для полного окисления органических примесей и достижения значения ХПК, приемлемого для технической воды (около 1000 мг O₂/л).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 18-29-06041_мк) за финансовую поддержку исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.Е. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. М., 2006.
2. Chin K. Chem. Eng. (USA). 1997. № 7. P. 39.
3. Rinehimer S.B. Water Cond. Purif. 1995. № 8. P. 92.
4. Gayazova E.S., Usmanov R.A., Gumerov F.M., Friedland S.V., Zaripov Z.I., Gabitov F.R., Musin R.Z. J. of Anal. Mass Spectrometry and Chromatography. 2013. No. 1. P. 48.
5. Xiaowu X., Shi-gun S. HefaiUniu. Technol. Natur. Sci. 2005. No. № 3. P. 270.
6. Jian-guo C., Ai-min L., Quan-xing Z. Hefai Uniu. Sci. 2004. № 3. P. 326.
7. Usmanov R.A., Gabitov R.R., Biktashev Sh.A., Shamsetdinov F.N., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Gazizov R.A., Yarullin R.S., Yakushev I.A. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2011. Vol. 5. Is. 8. P. 1216.
8. Gumerov F.M., Kayumov R.A., Usmanov R.A., Sagdeev A.A., Abdullin I.Sh., Sharafeev R.F. Am. J. of Analyt. Chemistry. 2012. Vol. 3. P. 950.
9. Fedyayeva O.N., Vostrikov A.A. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. Vol. 6. Is. 7. P. 844.
10. Savage P. E., Smith M. A. Environ. Sci. Technol. 1995. Vol. 29. P. 216.
11. Wightman T.J. Thesis. Univ. of California at Berkeley. 1981.
12. Li L., Chen P., Gloyna E.F. AIChEJ. 1991. Vol. 37. P. 1687.

13. Boock L.T., Klein M.T. Ind. Eng. Chem. Res. 1993. Vol. 32. P. 2464.
 14. Rice S.F., Steeper R.R., LaJeunesse C.A. Sandia Report SAND94-8203 UC-402. P. 1993.
 15. Lee D., Glynna E.F., Li L., Lee J. Supercrit. Fluids. 1990. Vol. 3. P. 249.
 16. Каюмов Р.А., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. Утилизация молибденсодержащего отхода с использованием сверхкритических флюидных сред. Монография. Казань: изд-во «Бриг», 2016. 144 с.
 17. Gumerov F.M., Usmanov R.A., Aetov A.U., Gabitov I.R., Gabitov R.R., Zaripov Z.I., Mazanov S.V. Mass Spectrom. Purif. Tech. 2017. Vol. 3. No. 1. P. 1.
 18. Усманов Р., Габитов Р., Мицхахова Л., Гумеров Ф. Вестник Каз. техн. ун-та. 2013. Т. 17. С. 244.
 19. Аетов А., Усманов Р., Габитов Р., Мазанов С., Курбангелеев М. Вестник Казан. техн. ун-та. 2016. Т. 19. С. 37.
 20. Гоникберг М. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Химия, 1969. 428 с.
 21. Webley P.A., Tester J.W. Supercritical Fluid Science and Technology (K. P. Johnston and J. M. L. Penninger, eds.), ACS Symposium Series 406, American Chemical Society, Washington, DC, 1989. P. 259.
 22. Holgate H.R. Combust. Sci. and Tech. 1993. No. 88. P. 369.
 23. Meyer J.C., Marrone Ph.A., Tester J.W. AIChE J. 1995. Vol. 41. No. 9. P. 2108.
-

OXIDATION OF ACETIC ACID BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE AQUEOUS MEDIUM IN SUPERCRITICAL FLUID CONDITIONS

**S.V. Mazanov, A.U. Aetov, R.A. Usmanov, R.R. Gabitov, Z.I. Zaripov,
F.M. Gumerov**

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

The oxidation of acetic acid (AA) in its 10 % aqueous solution at 673—748 K and 25 MPa is studied in periodic and continuous regimes. Hydrogen peroxide is used as an oxidant. The degree of AA conversion is determined based on the oxygen chemical consumption index.

Key words: supercritical water oxidation, acetic acid, pH, oxygen chemical consumption index.
