

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ДИХЛОРБУТАДИЕНА

Ж. И. АБРАМЯН, Т. Ш. СЕВОЯН и Дж. П. АВЕТИСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 2 XI 1979

Изучено взаимодействие различных хлорбутенолов, содержащихся в сточных водах производства дихлорбутадиена, с озоном в водных растворах. Установлено, что 3-хлор-2-бутенол-1 (ХБОЛ) и 2,3-дихлор-2-бутенол-1 (ДХБОЛ) быстро окисляются озоновооздушной смесью при комнатной температуре и атмосферном давлении. Продуктами окисления являются гликолевый альдегид, уксусная и гликолевая кислоты и  $\text{CO}_2$ . Скорость окисления зависит от pH среды.

На основании полученных результатов метод озонирования может быть рекомендован для очистки производственных сточных вод, содержащих различные бутенолы.

Рис. 3, библиографических ссылок 10.

Проведенные в последние годы исследования показали эффективность метода озонирования при очистке сточных вод, содержащих фенолы [1], циклопентан [2], цианиды [3]. Окисление спиртов озоном мало изучено [2]. Известны лишь работы [4, 5], посвященные окислению алифатических спиртов озоновооздушной смесью в разбавленных водных растворах.

Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия хлорбутенолов с озоном в водном растворе, а также выяснению возможности очистки сточных вод, содержащих хлорбутенолы, методом озонирования.

### Экспериментальная часть

Опыты проводились на лабораторной озонаторной установке ЛГО-15 с использованием реакторной колонны с  $d=45$  мм и  $l=2$  м. В качестве распылителя озоновооздушной смеси использовался фильтр Шотта № 2. Скорость газовой смеси 50 л/ч. В каждом опыте озонированию подвергалось 2 л раствора с концентрацией 9--10 г/л.

Анализ исходных веществ и полученных продуктов проводился на хроматографе «Хром-4», длина колонки 3500 мм, диаметр 3 мм. В качестве твердого носителя использовался хромосорб. Стационарная фаза—полиэтиленгликольадипинат 5% от веса носителя [6]. Количество

$\text{Cl}^-$  определялось меркурометрически [7]. Определение общего органического углерода (ООУ) проводилось на хроматографе «Цвет-100» [8]. Количество озона определялось иодометрически [9]. ИК спектры сняты на приборе UR-20.

За ходом окисления хлорбутенолов следили хроматографическим анализом реакционной смеси (определялись состав смеси и содержание ООУ). По окончании опытов, когда в выходящей из реактора газовой смеси обнаруживался озон, раствор перегонялся в вакууме после доведения pH до 7—7,5. Из кубового остатка спиртом осаждался NaCl. Из спиртового раствора были выделены натриевые соли уксусной, гликолевой и угольной кислот, а также небольшое количество сиропообразного вещества. После прибавления 3% раствора  $\text{HCl}$  к водному раствору смеси полученных солей и экстракции эфиром были получены уксусная и гликолевая кислоты, идентифицированные хроматографически на основании элементного и ИК спектрального анализов, соответственно. Найдено %: С 32,00; Н 5,30.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ . Вычислено %: С 31,58; Н 5,26. Т.пл.  $74^\circ$  [10]. ИК спектры,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3400—2200, 1720, 1240 и 1440. Из желтого сиропообразного вещества перекристаллизацией (ацетон) выделен гликолевый альдегид с т.пл.  $80^\circ$ . Полученный продукт восстанавливает фелингову жидкость.

### Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, скорость реакции ХБОЛ с озоном в кислой среде больше, чем в щелочной (кр. 2). Если учесть, что в щелочной среде

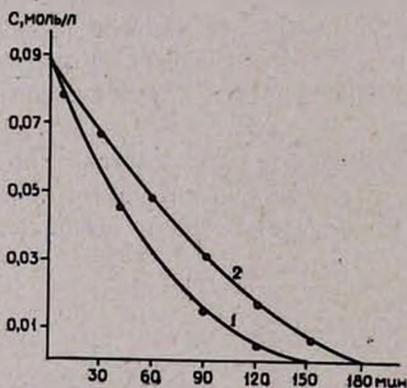


Рис. 1. Изменение концентрации хлорбутенола в зависимости от времени: 1 — при pH 1—3; 2 — при pH 9—11.

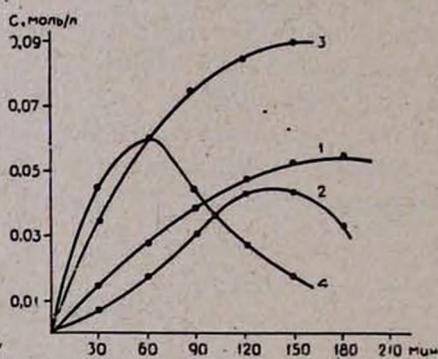


Рис. 2. Изменение концентрации уксусной и гликолевой кислот в зависимости от времени: 1 — уксусная кислота при pH 9—11; 2 — гликолевая кислота при pH 9—11; 3 — уксусная кислота при pH 1—3; 4 — гликолевая кислота при pH 1—3.

озон больше диссоциирован, чем в кислой, то полученный результат окажется неожиданным. Это объясняется тем, что продукты реакции—ук-

сусная и гликолевая кислоты, в кислой среде практически не окисляются или же окисляются незначительно (рис. 2, кр. 3, 4). Следовательно, в кислой среде озон расходуется только на окисление ХБОЛ (1,5 моль  $O_3$ /моль ХБОЛ). В щелочной же среде одновременно с уменьшением концентрации ХБОЛ (рис. 2, кр. 1) вначале увеличиваются концентрации уксусной и гликолевой кислот (рис. 2, кр. 1,2), со скоростью накопления намного меньшей, чем в кислой среде (рис. 2, кр. 3, 4), а через 30 мин наблюдается уменьшение их концентрации. В результате окисления промежуточно образовавшихся кислот образуются  $CO_2$  и  $H_2O$ , чем объясняется наличие  $Na_2CO_3$  в продуктах реакции.

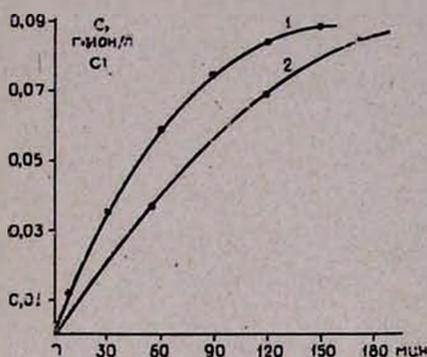
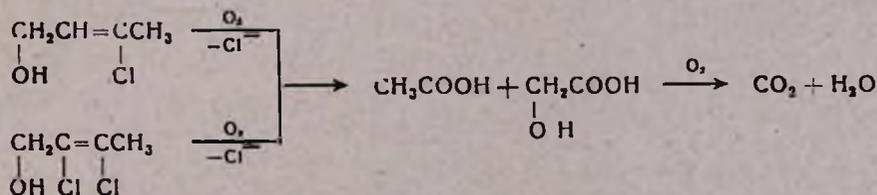


Рис. 3. Образование ионов хлора ( $Cl^-$ ) в зависимости от времени: 1 — при pH 1—3; 2 — при pH 9—11.

Независимо от pH среды, с первых же минут взаимодействия ХБОЛ с озоном наблюдается отщепление ионов хлора. Ход кривой изменения концентрации  $Cl^-$  (рис. 3) в щелочной и кислой средах одинаков.

В аналогичных условиях изучалось взаимодействие ДХБОЛ с озоном. Продуктами реакции оказались гликолевый альдегид, уксусная и гликолевая кислоты,  $NaCl$  и  $Na_2CO_3$ . В этом случае также количественно выделяется  $Cl^-$ .

Таким образом, можно предложить следующую схему окисления:



Метод озонирования может быть рекомендован в качестве эффективного способа очистки сточных вод, содержащих хлорспирты, не требующего повторной очистки. С этой точки зрения имеет немаловажное значение то, что не полностью или практически не окисляемые биохимически органические вещества при озонировании переходят в легко-окисляемые в естественных условиях соединения—кислоты.

# ԴԻՔԼՈՐՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԿԵՂՏԱԶՐԵՐԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ

ժ. Ի. ԱՐՐԱՄՅԱՆ, Բ. Շ. ՍԵՎՈՅԱՆ և Զ. Փ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ջրային միջավայրում ուսումնասիրված է՝ դիքլորբուտադիենի արտադրության կեղտազրեբում պարունակվող քլորբուտենոլների փոխազդեցությունը օզոնի հետ:

Հաստատված է, որ սենյակային ջերմաստիճանում և մթնոլորտային ճնշման տակ 3-քլորբուտեն-2-ոլ-1-ը և 2,3-դիքլորբուտեն-2-ոլ-1-ը արագ օքսիդանում են օզոն-օդային խառնուրդով: Օքսիդացման արգասիքներն են՝ քացախաթթուն, գլիկոլալդեհիդը, CO<sub>2</sub> և ջուրը: Քլորսպիրտների օքսիդացման աստիճանը և արագությունը խիստ կախված են միջավայրի pH-ից: Ստացված արդյունքների հիման վրա կարելի է երաշխավորել, որ օզոնացման եղանակը, որպես կեղտազրեբի մաքրման ժամանակ, կարելի է կիրառել այն արտադրությունների համար, որոնց կեղտազրեբը պարունակում են տարբեր բուտենոլներ:

## TREATMENT OF WASTES FROM DICHLOROBUTADIENE MANUFACTURE

Zh. I. ABRAMIAN, T. Sh. SEVOYAN and J. P. AVETISSIAN

The interaction of ozone with chlorobutenols in wastes from dichlorobutadiene manufacture has been investigated. It has been established that 3-chloro-2-butene-1-ol and 2,3-dichloro-2-butene-1-ol are readily oxidized in an ozone-air mixture. The oxidation products have been found to be acetic acid, glycolic acid, glycolaldehyde, carbon dioxide, and water. The degree and rate of oxidation strongly depend on the pH of the medium. On the basis of the data obtained the ozonization method may be recommended for the treatment of wastes from such industries where various butanols are formed as by-products.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. Ф. Қандзас, А. А. Мокина, ЖВХО им. Менделеева, 17, 2, 196 (1973).
2. С. Д. Разумовский, Г. Е. Зайков, Озон и его применение в реакции с органическими соединениями, Изд. «Наука», М., 1974.
3. С. Н. Бурсова, П. Ф. Қандзас, А. И. Тринко, Обзорные информации НИИТЕХИМ, вып. 4, 1978.
4. Д. Л. Пакуль, Б. П. Краснов, А. М. Сажина, ЖПХ, 47, 36 (1974).
5. Б. П. Краснов, Д. Л. Пакуль, Т. В. Кириллова, Хим. пром., № 1, 28 (1974).
6. В. Лейте, Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 106.
7. Унифицированные методы анализа вод, под ред. Ю. Ю. Лурье, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 194.
8. В. Е. Степаненко, Отчет, гос. рег. № 72032203/1381697, 1974.
9. С. Д. Разумовский, Д. Л. Лысицын, Тезисы докладов конференции «Озон-70», Курган, 1971.
10. J. Witzmann, J. Am. Chem. Soc., 39, 111 (1917).