

## НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОБЕСФЕНОЛИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

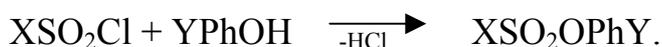
Рублева Л.И., Мысык Д.Д., Крутько И.Н., Левандовский В.Ю.  
Донецкий национальный технический университет

*Для вирішення проблеми знефенолення стоків коксохімічних підприємств запропоновано використання сульфохлоридів анілідів сульфокислот, розглянуто вплив фізичних та хімічних властивостей цих сполук на технологію, досліджено витрату субстратів за гідролізом, обрано кращі варіанти компонентів знефенолювальної суміші.*

В последнее время в Украине наблюдается увеличение объемов производства во многих отраслях народного хозяйства, в том числе и в коксохимической промышленности – до 25% за 2003 год. В связи с этим становится на первый план проблемы охраны окружающей среды, модернизации и перевооружения существующих заводов.

Одним из наиболее существенных источников экологической опасности являются фенольные сточные воды коксохимических предприятий, что связано со сложностями их очистки, многотоннажностью, дороговизной водоподготовки. Существующий метод очистки в целом не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к нему: в сбрасываемых стоках ПДВ фенола превышен в 10 и более раз; он неэкономичен и нетехнологичен, т. к. требует предварительной отдувки фенолов в специальной колонне с последующей их ректификацией на отдельном производстве. После отдувки производится разбавление фенольной воды условно чистой технической водой и проводится цикл биоочистки, что занимает значительное время, в цикле постоянно находится большое количество воды, что приводит к большому расходу энергии на перекачку, отдувку, необходимости установки дополнительного оборудования усложняет биохимочистку, вызывает значительные потери ценных химических реагентов.

Эти недостатки могут быть в значительной степени скомпенсированы способом дефеноляции стоков с использованием сульфохлоридов с получением эфиров сульфокислот



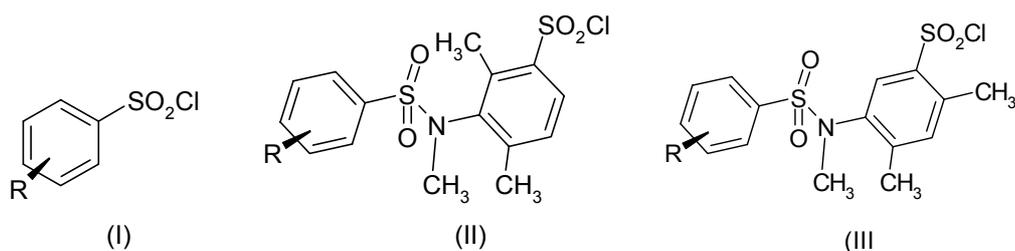
Реакция протекает в щелочной среде в условиях активного перемешивания смеси из-за гетерогенности системы. Наиболее удобным

катализатором является аммиак [1], который в фенольной воде содержится в значительных количествах – до 12 г/л.

В качестве реагентов предпочтительно использование аренсульfoxлоридов из-за невозможности реализации для них потока элиминирования - присоединения и, как следствие, отсутствия непроизводительного расхода реагентов (в отличие от предлагаемых к применению алкансульfoxлоридов).

Преимущества подобного метода очевидны: максимальная утилизация фенола и аммиака (>99,99 %), переработка высококонцентрированных аммиачно-фенольных стоков (до 80 г/л), отпадает необходимость в ряде вышеперечисленных технологических операций, что значительно уменьшает эксплуатационные и капитальные затраты, уменьшается площадь, занимаемая очистными сооружениями, повышаются экономические показатели производства.

В качестве реагентов, могущих найти применение в данном способе очистки стоков были исследованы незамещенные аренсульfoxлориды (I) и сульfoxлориды анилидов сульfoxислот (II) и (III).



Выбор объекта исследования диктовался необходимостью нахождения наиболее реакционноспособного с целью уменьшения негативного влияния гетерогенности на технологичность процесса, а также снижения расхода реагента вследствие реакции гидролиза [2]. На основании кинетических исследований реакционности сульfoxлоридов I-III в водной среде (табл. 1-3) было выдвинуто предположение о предпочтении серий (II) и (III) над незамещенными производными бензолсульfoxлорида.

Приведенные в табл. 1-3 данные показывают отсутствие существенных отличий в реакционности серий I-III в условиях гидролиза. Во всех случаях накопление электроноакцепторных заместителей способствует протеканию реакции. Однако следует отметить незначительные изменения активности соединений серий II и III в исследуемом ряду субстратов, связанное с удалением варьируемого заместителя от реакционного центра.

Таблица 1— Результаты кинетических исследований процесса гидролиза серии (I)

Радикал	70% водн. диоксан, Кэфф $10^4$ 1/с		
	303 К	313 К	323 К
R= H	0,807	1,71	3,40
R= 4-CH <sub>3</sub>	0,603	1,08	2,33
R= 4-Br	1,80	3,74	6,41
R= 4-NO <sub>2</sub>	12,7	24,0	37,3
R= 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,476	1,09	2,37

Примечание. Погрешность в определении  $k_{эфф}$  составила не более 2%

Таблица 2 — Результаты кинетических исследований серии процесса гидролиза (II)

Радикал	70% водн. диоксан, Кэфф $10^4$ 1/с		
	303 К	313 К	323 К
R= H	0,603	1,155	2,171
R= 4-CH <sub>3</sub>	0,648	1,259	2,569
R= 4-Cl	0,557	1,022	2,049
R= 4-NO <sub>2</sub>	1,022	2,22	4,214
R= 3-NO <sub>2</sub>	0,847	1,781	3,513

Примечание. Погрешность в определении  $k_{эфф}$  составила не более 3%

Таблица 3 — Результаты кинетических исследований серии процесса гидролиза (III)

Радикал	70% водн. диоксан, Кэфф $10^4$ 1/с		
	303 К	313 К	323 К
R= H	0,686	1,4925	3,7866
R= 4-CH <sub>3</sub>	0,693	1,538	3,411
R= 4-Cl	0,791	1,803	3,588
R= 4-F	0,7595	1,632	4,014
R= 3-NO <sub>2</sub>	0,791	1,713	3,820

Примечание. Погрешность в определении  $k_{эфф}$  составила не более 3%

Эти соображения, а также практически полная нерастворимость субстратов II и III серий в воде и водно-солевых растворах обуславливают выбор именно сульфохлоридов анилидов сульфокислот в качестве обесфеноливающих реагентов.

Путем смешения различных соединений можно подобрать требуемую активность смеси по отношению к основным компонентам фенольных вод.

Данные вещества могут быть получены в т.ч. из отходов отделений смолоразгонки коксохимических предприятий, что должно положительно сказаться на экономических показателях и экологической безопасности коксохимических и нефтехимических предприятий.

## Литература

1. Визгерт Р.В., Максименко Н.Н., Рублева Л.И.. Особенности реакционной способности стерически затрудненных сульфохлоридов в реакциях нуклеофильного замещения //Укр. хим. журнал.-1993.-59, № 11.- С. 1219-1230.
2. Рублева Л.И., Крутько И.Н. Влияние алкил- и алкокси-заместителей на гидролиз сульфохлоридов в различных средах.// Укр. хим. журнал .- 2002.- 68, № 4.- С. 118-220.

Поступила в редакцию 11 января 2004 года