

Р.А. Талипов, А.А. Пангаева (Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация)

ОБОРОТНОЕ ВОДОСНАБЖЕНИЕ ПРЕДПРИЯТИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Rustem A. Talipov, Alexandra A. Pangaeva (Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation)

REVERSE WATER SUPPLY OF FUEL AND ENERGY INDUSTRY ENTERPRISES

Введение

В настоящее время все большее внимание уделяется созданию систем водного хозяйства предприятий без сброса промышленных сточных вод. При их разработке зачастую невозможно обойтись без окислительных методов очистки, так как только они позволяют получить очищенную воду требуемого качества. Особенно актуально применение так называемых экологически «чистых» окислителей. Они не приводят к вторичному загрязнению сточных вод продуктами своего восстановления, что значительно облегчает последующее использование очищенной воды.

Цели и задачи

Сравнительный анализ применения экологически «чистых» окислителей в системах водного хозяйства предприятий без сброса промышленных сточных вод.

Результаты

Отмечено, что перекись водорода обладает рядом технологических преимуществ. Основное преимущество - возможность обработки сточных вод в широком диапазоне значений температуры и величины рН.

Background

Currently, more and more attention is paid to the creation of water management systems for enterprises without the discharge of industrial wastewater. When developing them, it is often impossible to do without oxidative purification methods, since only they allow obtaining purified water of the required quality. The use of so-called environmentally friendly oxidants is especially important. They do not lead to secondary pollution of wastewater with products of their recovery, which greatly facilitates the subsequent use of treated water.

Aims and Objectives

Comparative analysis of the use of environmentally friendly oxidants in water management systems of enterprises without industrial wastewater discharge.

Results

It is noted that hydrogen peroxide has a number of technological advantages. The main advantage is the ability to treat wastewater over a wide range of temperatures and pH values.

Озон и кислород, как газы, обладают ограниченной растворимостью в воде, заметно снижающейся с повышением температуры. Низкая растворимость в воде часто делает использование этих окислителей неэкономичным. Повышение температуры одновременно приводит к увеличению самопроизвольного распада озона. Величина pH также оказывает заметное влияние на абсорбцию озона и кислорода. Применение озона наиболее эффективно в щелочных средах. На эффективность использования перекиси водорода температура и pH среды влияют гораздо в меньшей степени.

При сравнении «чистых» окислителей установлено, что перекись водорода способна непосредственно окислять азотистую кислоту в азотную, что является одним из преимуществ этого окислителя. Эффект очистки газов от оксида азота составляет 85-95 %, от диоксида - 95,0-99,9 %. Все другие известные способы мокрой очистки газов от оксидов азота менее эффективны.

Ozone and oxygen as gases have limited solubility in water, which decreases markedly with increasing temperature. The low solubility in water often makes the use of these oxidants uneconomical. An increase in temperature simultaneously leads to an increase in the spontaneous decomposition of ozone. The pH value also has a marked effect on the absorption of ozone and oxygen. Ozone is most effective in alkaline environments. The temperature and pH of the medium affect the efficiency of using hydrogen peroxide to a much lesser extent.

When comparing «pure» oxidants, it was found that hydrogen peroxide is capable of directly oxidizing nitrous acid to nitric acid, which is one of the advantages of this oxidizing agent. The effect of cleaning gases from nitrogen oxide is 85-95 %, from dioxide - 95.0-99.9 %. All other known methods of wet cleaning of cans from nitrogen oxides are less effective.

Ключевые слова: сточные воды; окислитель; перекись водорода; аммонийные соединения; катализатор

Keywords: wastewater; oxidizing agent; hydrogen peroxide; ammonium compounds; catalyst

В настоящее время все большее внимание уделяется созданию систем водного хозяйства предприятий без сброса промышленных сточных вод. При их разработке зачастую невозможно обойтись без окислительных методов очистки, так как только они позволяют получить очищенную воду требуемого качества.

Особенно актуально применение так называемых экологически «чистых» окислителей. Они не приводят к вторичному загрязнению сточных вод продуктами своего восстановления, что значительно облегчает последующее использование очищенной воды.

Существенное преимущество перекиси водорода как «чистого» окислителя - высокая селективность окисления различных примесей сточных вод при подборе условий проведения процесса. Так, многие виды промышленных сточных вод содержат в своем составе значительные количества аммонийных соединений. Наличие их не препятствует очистке данных сточных вод биологическими методами. Однако токсичные либо трудноокисляемые примеси при этом требуется разрушить.

При использовании озона значительная часть окислителя бесполезно расходуется на окисление аммонийных соединений. приме-

нение перекиси водорода, которая в этих условиях аммонийные соединения не окисляет, позволяет решить задачу с меньшими затратами.

Другие преимущества применения перекиси водорода - относительно высокая стабильность по сравнению с другими окислителями и простота аппаратного оформления процесса. Следует отметить, что остаточная перекись водорода способствует последующей аэробной биологической очистке.

Вследствие своих технологических преимуществ перекись водорода получила широкое распространение в зарубежной практике очистки сточных вод предприятий таких отраслей промышленности, как горнодобывающая, машиностроение, химическая, целлюлозно-бумажная, легкая и др.

В настоящее время не менее 25 % производимой в мире перекиси водорода используется для целей охраны окружающей среды.

Обычно перекись водорода применяется практически только в некоторых технологических процессах (отбеливание, химический синтез и др.) из-за относительно высокой стоимости и дефицита. Однако в последние годы осваиваются новые технологические процессы получения перекиси водорода, и она становится более доступным и дешевым реагентом, что создает предпосылки для ее использования в технологии очистки сточных вод.

Физико-химические свойства «чистых» окислителей

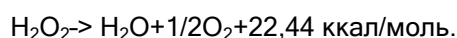
Чистая перекись водорода представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость плотностью 1,5 г/см³. С водой она смешивается в любых соотношениях, образуя соединение H₂O₂*2H₂O.

Промышленность выпускает перекись водорода в виде водных растворов; наиболее распространены продукты с концентрациями 25,5-40 % (по ГОСТ 177-88) и 29-35 % (по ГОСТ 1092-86). Эти растворы имеют слабокислую реакцию (рН = 5,0-5,8) и содержат добавки стабилизаторов (станнат натрия, фосфаты).

Структурная формула перекиси водорода (H-O-O-H) показывает, что два атома кислорода непосредственно соединены друг с другом. Связь эта непрочна, что и обуславливает неустойчивость молекулы. Безводная перекись способна разлагаться со взрывом на воду и кислород.

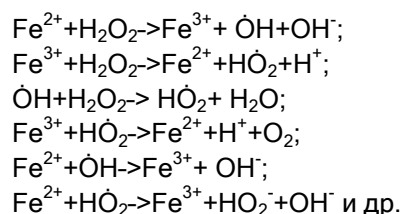
В разбавленных водных растворах она значительно стабильнее; для товарной перекиси водорода потери активного вещества при нормальных условиях не превышают 1 % в год.

В присутствии катализаторов разложения перекиси водорода наблюдается ее распад согласно уравнению реакции



Особенно активными катализаторами разложения являются металлы переменной валентности (Fe, Cu, Mn, Co, Cr) и их соли.

Наиболее подробно изучен распад перекиси водорода в присутствии соединений железа. Согласно одному из предложенных механизмов [1], имеющая место цепная реакция описывается следующими уравнениями:



Образующийся гидроксил-радикал имеет окислительный потенциал 2,80 В, что объясняет высокую окислительную способность данной системы.

Композиция «H₂O₂ - железо (II)», известная под названием «реактив Фентона», широко используется в технологии очистки воды.

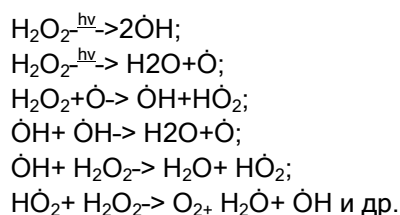
Ускоряет распад перекиси водорода щелочная среда. Каталитическое действие щелочи сводится к увеличению электролитической диссоциации перекиси, что способствует образованию свободного гидроксил-иона и этим ускоряет распад перекиси.

На этом, в частности, основан один из наиболее простых способов разложения пе-

реки в сточных водах - выдерживание при величине рН, равной 12-14, и температуре 75-97 °С в течение 1-3 ч, что позволяет полностью освободить воду от следов перекиси без использования каких-либо катализаторов ее разложения [2].

Кислая среда затрудняет распад перекиси водорода, поэтому при хранении ее водный раствор часто подкисляют серной или фосфорной кислотой.

Быстрый распад перекиси водорода наблюдается под воздействием солнечного света или УФ-излучения. Согласно работе [3] при облучении водных растворов перекиси происходят следующие реакции:



Известно, что в диапазоне, в котором длина цепи реакций достаточно велика, квантовый выход линейно пропорционален концентрации перекиси и обратно пропорционален квадратному корню интенсивности излучения и нулевой степени концентрации ионов водорода.

На скорость фотохимического разложения перекиси водорода влияют присутствующие в растворе неорганические кислоты,

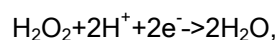
основания и соли; как кислоты, так и щелочи, ингибируют разложение.

Как следует из приведенных уравнений фотохимического распада перекиси водорода, в данном процессе образуются радикалы, обладающие высокой окислительной способностью (таблица 1).

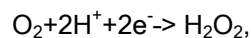
Сочетание перекиси и ультрафиолетового излучения (УФ-излучения) широко применяют за рубежом для окисления различных примесей воды.

Степень окисленности кислорода в перекиси водорода равна (-1), т.е. имеет промежуточное значение между степенью окисленности кислорода в воде (-2) и в молекулярном кислороде (0). Поэтому перекись водорода обладает свойствами как окислителя, так и восстановителя.

Поскольку стандартный потенциал системы



в которой перекись водорода выступает как окислитель, равен 1,776 В, а стандартный потенциал системы



в которой перекись водорода является восстановителем, составляет 0,682 В, то для перекиси более характерны окислительные свойства.

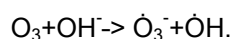
Таблица 1. Окислительная способность радикалов, образующихся при фотохимическом распаде перекиси водорода

Окислитель	Используемая реакция	Окислительный потенциал, В
Гидроксил-радикал	$\text{OH} + \text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Атомарный кислород	$\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,42
Озон	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
Перекись водорода	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
Молекулярный кислород	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

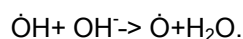
Чистый озон при нормальных условиях является газообразным соединением, весьма взрывоопасным, вследствие чего его обычно используют в виде разбавленных смесей с другими газами. Плотность озона (при температуре 0 °С) составляет 2,144 г/л.

Озон является довольно устойчивым олигомером кислорода. Его свойства обычно описываются, исходя из структурной формулы O-O-O.

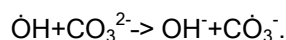
Поведение озона в воде изучено в работах [4; 5]. При величине pH, равной 3-5, озон взаимодействует с органическими веществами в форме O₃. При величине pH более 8 образуются гидроксил-радикалы согласно следующей реакции:



При величине pH более 11,9 гидроксил-радикал превращается в менее активный ион-радикал кислорода:



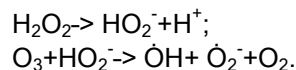
Если в воде присутствуют карбонат-ионы или они образуются в процессе озонирования, то может происходить дезактивация гидроксил-радикала:



В результате скорость окисления органических веществ снижается. Отдувка углекислоты из реакционного раствора и последующее вторичное озонирование вновь приводят к возрастанию скорости реакции.

Можно избежать отрицательного действия карбонат-ионов, если добавлять в воду ионы кальция, которые будут связывать CO₃²⁻ и, тем самым, предотвращать нежелательное разложение гидроксил-радикалов. При значении pH более 11,9 карбонат-ионы не тормозят процесс, так как в этом случае активной частицей является ион-радикал кислорода (O[•]).

Более интенсивно, чем гидроксил-ион, разлагает озон до радикалов перекись водорода согласно уравнениям:



Причем перекись взаимодействует с озоном только в ионизированной форме HO₂⁻ (в щелочной среде). При величине pH < 11 существует критическая концентрация перекиси водорода (10⁻⁷ М), при которой она разлагает озон более активно, чем OH-ион.

Повысить скорость окисления ряда трудноокисляемых соединений озоном можно также путем использования дополнительных химических и физических факторов (УФ-лучей, ультразвук, γ-лучей, катализаторов).

Наибольший объем лабораторных исследований выполнен по применению УФ-лучей для интенсификации процесса озонирования [6]. Озон поглощает в ближней УФ-области (λ = 253 нм), при этом возможно образование атомарного кислорода, имеющего более высокий, чем озон, окислительный потенциал. Кроме того, в состоянии возбуждения могут переходить органические молекулы, присутствующие в сточной воде и поглощающие энергию в ближней и дальней УФ-областях. Все это приводит к интенсификации окислительного процесса, в результате чего озоном окисляются даже устойчивые в обычных условиях соединения (уксусная кислота, гексацианоферраты).

Кислород - самый распространенный в природе элемент. Растворимость этого газа в воде уменьшается с повышением температуры в соответствии со шкалой, приведенной в работе [7] (таблица 2).

При насыщении воды воздухом количество растворенного кислорода зависит от его парциального давления. Так, при температуре 0 °С и давлении 1 МПа состав воздуха, растворенного в воде, следующий: азот - 64,4 % (18,6 мг/л), кислород - 35,6 % (10,27 мг/л). Плотность кислорода при 0 °С составляет 1,429 г/л. Кислород обладает высокой электроотрицательностью, которая по Полингу равна 3,5 и уступает только фтору. Несмотря на высокое значение окислительного потенциала и повышенную электроотрицательность, молекулярный кислород в обычных условиях инертен. Основное устойчивое состояние кислорода - триплетное.

Таблица 2. Растворимость кислорода в воде в зависимости от температуры

Температура, °С	0	10	15	20	25	30	40	60	80	100
Растворимость, число объемов O ₂ на 100 объемов воды	4,9	3,8	3,4	3,1	2,8	2,6	2,3	2,0	1,8	1,7

Химически активным является кислород в синглетном возбужденном состоянии. Для образования синглетного кислорода требуется затратить 22,5 ккал/моль. Значительно ускорить процесс окисления и сделать его технически доступным позволяют катализаторы. Однако гомогенные катализаторы, например ионы металлов переменной валентности (медь, кобальт, марганец, никель), сами загрязняют воду; гетерогенные катализаторы имеют свойство необратимо отравляться продуктами неполного окисления или другими присутствующими в воде веществами. Поэтому с точки зрения очистки сточных вод более целесообразно стремиться применять процессы с гетерогенными катализаторами и окислять простые молекулы с сильными нуклеофильными центрами в условиях, обеспечивающих их полную минерализацию или образование промежуточных продуктов, легко удаляемых с активных центров катализатора. К таким соединениям относятся сульфиды, меркаптаны, цианиды, гидразины. В качестве соответствующих катализаторов испытаны активные угли, самостоятельно или промотированные металлами переменной валентности.

Синглетный кислород образуется при воздействии на O₂ электрических разрядов различных типов, лазерного излучения, высокочастотного магнитного воздействия, УФ-лучей. Применительно к очистке воды изучен, главным образом, последний способ - окислительная деструкция органических соединений кислородом в комбинации с УФ-облучением. Среднее время жизни синглетного кислорода в воде составляет 10⁻⁵ с, и, кроме того, молекулярный кислород поглощает ниже 200 нм, поэтому речь может идти

только о фотосенсибилизированном возбуждении триплетного кислорода непосредственно в воде, подвергаемой очистке [8]. Хорошими сенсибилизаторами являются метиленовый голубой и родамин Б, бенгальская роза, эозин, эритрозин, хлорофилл.

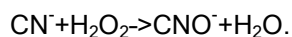
Некоторые органические соединения дезактивируют (тушат) активный кислород. К ним относят β-каротин, третичные амины, сульфиды, гидрохинон.

Обезвреживание азотсодержащих соединений

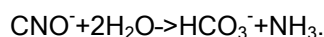
Перекись водорода предложена для очистки воды от цианидов, нитритов, нитрилов и ряда других соединений азота.

Наиболее широко применяют перекись водорода для разрушения цианидов в сточных водах металлургических, гальванических производств и химической промышленности [9-16].

Перекись водорода взаимодействует с цианидами с образованием цианатов:



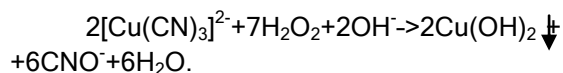
Образованные таким образом цианаты разлагаются на аммиак и двуокись углерода:



Окисление обычно проводится в интервале величин рН, равном 9-11, и, если концентрация цианидов низкая (менее 100 мг/л), может потребоваться катализатор. Лучшим из известных для этой цели катализаторов является медь [17]. Она используется в интервале концентраций 5-10 мг иона на 1 л

сточных вод. Могут быть использованы также никель и хром (III). Теоретически необходимая доза перекиси водорода 1,31 мг/мг цианидов, однако на практике обычно требуется значительный избыток окислителя. Оптимальная температура реакции около 50 °С. Остаточное содержание цианидов обычно не превышает 0,1 мг/л [13].

Окисление комплексных цианидов обычно сопровождается образованием твердой фазы, например



В данном случае теоретическая доза перекиси водорода составляет 1,52 мг/мг цианидов.

В присутствии карбонатов процесс окисления комплексных цианидов значительно усложняется и протекает в несколько стадий [18].

В приведенном примере основными продуктами суммарной реакции являются практически нерастворимые в воде основной карбонат меди $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ и оксид одновалентной меди Cu_2O .

Способ окисления цианидов в присутствии бромид-ионов [19] позволяет проводить процесс при значениях pH, равных 5-12, и температуре 10-90 °С. Бромид-ионы вводятся перед окислителем в количестве 10-100 мг/л.

В работе [20] предложена технология обезвреживания цианосодержащих сточных вод путем обработки перекисью водорода в присутствии элементарной серы или соединения, способного реагировать с перекисью с образованием элементарной серы. При температуре 15-35 °С и значениях pH, равных 7-10, доза серы составляет 10-120 % мол. от концентрации цианидов. Эффект очистки - 99 % достигается за 0,5-2,0 ч.

В другой модификации этой технологии [21] в сточные воды вводят перекись водорода и тиосульфат из расчета 3-4 моля тиосульфата и 2-3 моля перекиси на 1 моль цианидов при величине pH, равной 8. При времени реакции 2-4 ч остаточное содержание цианидов менее 0,02 мг/л.

Эффективность очистки сточных вод, содержащих цианиды, может быть повышена путем обработки перекисью водорода в присутствии озона в соотношении окислителей 1 : 1 [22]. За 1 мин обработки эффект очистки от цианидов (исходная концентрация 50 мг/л, pH = 8,5) составляет 99,4 %.

Быстрое окисление цианидов в сточных водах до остаточной концентрации менее 0,1 мг/л может быть достигнуто при использовании перекиси водорода в сочетании с формальдегидом [23; 24].

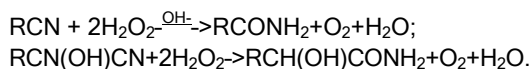
Рекомендуется использование перекиси водорода в трехкратном, а формальдегида в 0,8-кратном избытке по отношению к стехиометрическому количеству при значении pH около 10. Реакции протекают в течение нескольких минут.

Установлено [25], что окисление цианидов перекисью водорода значительно ускоряется при одновременном воздействии УФ-излучения. Цианистый калий (200 мг/л) разрушался на 100 % при дозе перекиси 1 г/л и облучении в течение 1 ч. Отмечается, что для окисления этого соединения под действием одной перекиси на 30 % необходимо время реакции 5 ч. Для разрушения комплексных цианидов следует вводить перекись водорода после предварительного облучения, вызывающего отщепление циангруппы. Последующее облучение в присутствии перекиси позволяет эффективно обезвреживать цианиды железа, кобальта, меди, никеля.

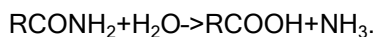
Предложенный в работе [26] способ окисления цианидов перекисью водорода при активации УФ-излучением особенно эффективен при необходимости обезвреживания низких концентраций цианидов. Облучение рекомендуется проводить при значениях pH, равных 9-12. В приводимом примере за 40 мин обработки концентрация цианидов снижается с 4,8 до 0 мг/л.

Органические цианиды (нитрилы) и циангидрины также окисляются перекисью водорода [10; 11]. Эти загрязнения характерны для сточных вод производств акрилонитрила, метилметакрилата и адипонитрила.

Реакции окисления имеют следующий вид:



Эти процессы протекают быстро в щелочной среде и при повышенных температурах. Амиды впоследствии гидролизуются по уравнению



Эта реакция также протекает быстро в щелочной среде.

Для обезвреживания цианидов совместно с нитрилами предложен процесс окисления перекисью водорода в присутствии свободного йода или ионов йода, а также ионов серебра [27; 28].

Окисление может проводиться при значениях pH, равных 6-12, и температурах 10-80 °С, при этом реагенты - водный раствор йодистого калия и водный раствор нитрата серебра - вводят из расчёта 1-50 мг йода на 1 л сточных вод и 1-1000 мкг серебра на 1 м³ сточных вод.

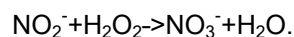
Преимуществами обработки перекисью водорода сточных вод, содержащих цианиды, над широко используемым окислением хлором или гипохлоритами являются стабильность окислителя, эффективное окисление при относительно низких значениях pH и возможность обработки высоких концентраций без опасности выделения таких токсичных соединений, как хлорциан. Возможность обработки при более низких значениях pH важна при очистке больших количеств низкоконцентрированных сточных вод, где основные затраты приходятся на реагенты для регулирования pH. Отмечаются также такие экономические преимущества использования перекиси водорода, как низкие эксплуатационные затраты, малая занимаемая площадь и т.п.

Окисление перекисью водорода предложено в работах [29-31] в качестве способа очистки сточных вод от гидразина (N₂H₄).

Однако для эффективного протекания этого процесса требуются катализаторы. В присутствии солей меди (II) процесс проводят при значениях pH, равных 6-7, и температурах 50-60 °С в течение 2-3 ч [29-33].

Эффект очистки по гидразину составляет 100 %. Использование в качестве катализатора меди Ренея [34] позволяет проводить процесс в нормальных условиях. При дозе перекиси водорода 2 мг/мг гидразина и последующем пропускании через слой активного угля достигается остаточная концентрация загрязнения менее 1 мг/л [31]. Описанная промышленная установка позволяет обработать до 43 м³ сточных вод с содержанием гидразина 200 мг/л на 1 т активного угля без его замены или регенерации.

Разработан метод очистки сточных вод от нитритов окислением перекисью водорода [32-34]. Нитритсодержащие сточные воды образуются в процессах вулканизации резины, нитрования, тепловой обработки металлов и др. При обработке рекомендуется поддерживать величину pH, равную 2-5, предпочтительно 3-4, с помощью любой из сильных минеральных кислот. Реакция имеет следующий вид:



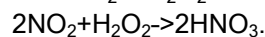
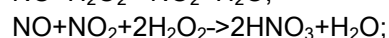
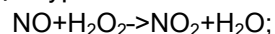
Теоретический расход перекиси водорода - 0,74 мг/мг. На практике требуется 4-5 %-ый избыток реагента.

Метод предлагается в качестве альтернативы обработке гипохлоритом натрия, при которой могут образовываться устойчивые к биоокислению токсичные хлорпроизводные (кроме 3,5 кг хлорида натрия на 1 кг окисленного нитрит-иона). -

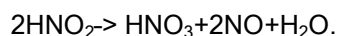
За рубежом перекись водорода широко используют в мокрой очистке газов [35; 36], в том числе для обезвреживания соединений типа NO_x.

Основными источниками выделения оксидов азота являются процессы производства азотной кислоты, нитрования (производства взрывчатых веществ, красителей и пластмасс), высокотемпературного горения топлива и термической обработки металлов.

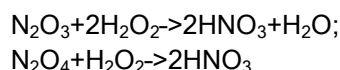
Оксиды азота в водном растворе окисляются перекисью водорода, согласно следующим уравнениям:



Действительный механизм сложен и предполагается, что промежуточным продуктом является азотистая кислота, которая разлагается в воде с выделением оксида:



При окислении оксида азота образуются такие продукты, как N_2O_3 и N_2O_4 . Эти соединения быстро реагируют с перекисью водорода по следующим уравнениям:



Перекись водорода способна непосредственно окислять азотистую кислоту в азотную, что является одним из преимуществ этого окислителя.

Эффект очистки газов от оксида азота составляет 85-95 %, от диоксида - 95-99,9 %. Все другие известные способы мокрой очистки газов от оксидов азота менее эффективны.

Выводы

Выполнен анализ применения экологически «чистых» окислителей в системах водного хозяйства предприятий без сброса промышленных сточных вод.

Отмечено, что перекись водорода обладает рядом технологических преимуществ. Основное преимущество - возможность обработки сточных вод в широком диапазоне значений температуры и величины pH.

Озон и кислород, как газы, обладают ограниченной растворимостью в воде, заметно снижающейся с повышением температуры. Низкая растворимость в воде часто делает использование этих окислителей неэкономичным. Повышение температуры одновременно приводит к увеличению самопроизвольного распада озона. Величина pH также оказывает заметное влияние на абсорбцию озона и кислорода.

Применение озона наиболее эффективно в щелочных средах. На эффективность использования перекиси водорода температура и pH среды влияют гораздо в меньшей степени.

При сравнении «чистых» окислителей установлено, что перекись водорода способна непосредственно окислять азотистую кислоту в азотную, что является одним из преимуществ этого окислителя.

Эффект очистки газов от оксида азота составляет 85-95 %, от диоксида - 95,0-99,9 %.

Все другие известные способы мокрой очистки газов от оксидов азота менее эффективны.

Список литературы

1. Ardon M. *Oxygen: Elementary Forms and Hydrogen Peroxide*. Amsterdam: Benjamin, 1965. 106 p.
2. Кончина Л.Г. К вопросу разложения перекиси водорода // Тр. Ин-та «Казмеханобр». Алма-Ата: Казмеханобр, 1972. № 9. С. 47-51.
3. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода / Под ред. А.И. Горбанева. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.
4. Staehelln J., Holgne T. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide // *Environmental Science and Technology*. 1982. Vol. 16. P. 676-681.
5. Imamura S., Umena H., Kawabata N. Ozonation of Organic Compounds in Alkaline Aqueous Media // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1982. Vol. 60. P. 853-859.

References

1. Ardon M. *Oxygen: Elementary Forms and Hydrogen Peroxide*. Amsterdam, Benjamin, 1965. 106 p.
2. Konchina L.G. K voprosu razlozheniya perekisi vodoroda [On the Decomposition of Hydrogen Peroxide]. *Trudy Instituta «Kazmekhanobr»* [Proceedings of the Institute «Kazmekhanobr»]. Alma-Ata, Kazmekhanobr Publ., 1972, No. 9, pp. 47-51. [in Russian].
3. Shamb U., Setterfild Ch., Ventvors R. *Perekis' vodoroda* [Hydrogen Peroxide]. Ed. by A.I. Gorbaneva. Moscow, Izd-vo inostr. lit. Publ., 1958. 578 p. [in Russian].
4. Staehelln J., Holgne T. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environmental Science and Technology*, 1982, Vol. 16, pp. 676-681.

6. Бурсова С.Н., Кандзас Н.Ф., Субботин В.А. Применение УФ-облучения в технологиях очистки сточных вод. М.: НИИТЭХИМ, 1983. Вып. 5. 21 с.
7. Некрасов Б.В. Основы общей химии: В 2 Т. М.: Наука, 1969. Т. 1. 517 с.
8. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Бекера. М.: Химия, 1976. 379 с.
9. Kibbel W.H. Treating Industrial Wastewater with Hydrogen Peroxide // *Plant Engineering*. 1979. Vol. 33. No. 23. P. 137-140.
10. Gierzatowiez R. Neutralization of Wastewater Containing Cyanides // *EWTJ*. 1986. Vol. 26. No. 1. P. 26-31.
11. Treatment of Industrial Effluents // *EWTJ*. 1979. Vol. 19. No. 8. P. 16-19.
12. Hydrogen Peroxide in Industrial Effluent Treatment // *Water Services*. 1979. Vol. 83. No. 998.
13. Knorre H. Entgiftung von Abwassern aus Hartereien mit H₂O₂ // *Harter. Techn. Mitt.* 1979. Vol. 34. No. 1. P. 38-42.
14. Cyanidentgiftung mit Wassertoffperoxid Bewahrt Sich // *Galvanotechnik*. 1988. Vol. 79. No. 4. P. 1227-1228.
15. Knorre H. Automatisierte Entgiftung Cyanidischer Abwasser mit Wasserstoffperoxide // *Automatisierte Messsysteme*. 1988. No. 3. P. 48-50.
16. Селюков А.В. Очистка цианосодержащих сточных вод с использованием пероксида водорода // *Технология использования физико-химической очистки промышленных сточных вод*: тр. Ин-та ВНИИ ВОДГЕО. М.: Ин-т ВНИИ ВОДГЕО, 1991. С. 3-5.
17. Patent 361775 US. Current US Class 210-50. 1971.
18. Бурсова С.Н. Окисление комплексных цианидов меди и цинка пероксидом водорода в присутствии карбонатов // *Физико-химическая очистка и методы анализа промышленных сточных вод*: тр. ин-та ВНИИ ВОДГЕО. М.: Ин-т ВНИИ ВОДГЕО, 1988. С. 49-51.
19. Patent 2916148 DE. Cyanide Contg. Waste Water Detoxication - by Oxidn. with Hydrogen Peroxide Activated by Bromide Ion Addn. 1980.
20. Patent 3000563 DE. Process for the Detoxification of Waste Waters that Contain Cyanide, and Reaction Solutions. 1981.
21. Shiller J.E. Removal of Cyanide and Metals from Mineral Processing Waste Waters // *Bureau of Mines Report of Investigations*. 1983. URL: file:///C:/Users/aleks/Downloads/cdc_10681_DS1.pdf (дата обращения: 15.06.2021).
22. АС 592764 СССР, МПК С 03 В 18/00. Способ формования листов стекла / Б.И. Борисов, Р.З. Фридкин, К.Т. Бондарев, Н.П. Кабанов, В.С. Шукин, О.А. Голозубов, А.Е. Гричевский. 2138311, Заявлено 30.05.1975; Опубл. 15.02.1978. Бюл. 6.
23. Fisher B. Entgiftung cyanidhaltigen Gichtgas Waschwassers von Hochofen // *Z. Wasser-und Abwasser-Forsch.* 1981. Vol. 14. No. 5-6. P. 210-217.
24. Patent 2084046 FR. Process for Detoxifying Cyanide Waste Waters. 1971.
5. Imamura S., Umena H., Kawabata N. Ozonation of Organic Compounds in Alkaline Aqueous Media. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1982, Vol. 60, pp. 853-859.
6. Bursova S.N., Kandzas N.F., Subbotin V.A. *Primenenie UF-oblucheniya v tekhnologiyakh ochistki stochnykh vod* [Application of UV Radiation in Wastewater Treatment Technologies]. Moscow, NIITEKHIM Publ., 1983, Issue 5. 21 p. [in Russian].
7. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchei khimii: V 2 T.* [Fundamentals of General Chemistry: In 2 Volumes]. Moscow, Nauka Publ., 1969, Vol. 1. 517 p. [in Russian].
8. *Vvedenie v fotokhimiyu organicheskikh soedinenii* [Introduction to Photochemistry of Organic Compounds]. Ed. by G.O. Bekera. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 379 p. [in Russian].
9. Kibbel W.H. Treating Industrial Wastewater with Hydrogen Peroxide. *Plant Engineering*, 1979, Vol. 33, No. 23, pp. 137-140.
10. Gierzatowiez R. Neutralization of Wastewater Containing Cyanides. *EWTJ*, 1986, Vol. 26, No. 1, pp. 26-31.
11. Treatment of Industrial Effluents. *EWTJ*, 1979, Vol. 19, No. 8, pp. 16-19.
12. Hydrogen Peroxide in Industrial Effluent Treatment. *Water Services*, 1979, Vol. 83, No. 998.
13. Knorre H. Entgiftung von Abwassern aus Hartereien mit H₂O₂. *Harter. Techn. Mitt.* 1979, Vol. 34, No. 1, pp. 38-42.
14. Cyanidentgiftung mit Wassertoffperoxid Bewahrt Sich. *Galvanotechnik*, 1988, Vol. 79, No. 4, pp. 1227-1228.
15. Knorre H. Automatisierte Entgiftung Cyanidischer Abwasser mit Wasserstoffperoxide. *Automatisierte Messsysteme*, 1988, No. 3, pp. 48-50.
16. Selyukov A.V. Ochistka tsianosoderzhashchikh stochnykh vod s ispol'zovaniem peroksida vodoroda [Purification of Cyano-Containing Wastewater Using Hydrogen Peroxide]. *Trudy Instituta VNII VODGEO «Tekhnologiya ispol'zovaniya fiziko-khimicheskoi ochistki promyshlennykh stochnykh vod»* [Proceedings of the Institute VNII VODGEO «Technology for the Use of Physical and Chemical Treatment of Industrial Wastewater»]. Moscow, In-t VNII VODGEO Publ., 1991, pp. 3-5. [in Russian].
17. Patent 361775 US. Current US Class 210-50. 1971.
18. Bursova S.N. Okislenie kompleksnykh tsianidov medi i tsinka peroksidom vodoroda v prisutstvii karbonatov [Oxidation of Complex Copper and Zinc Cyanides with Hydrogen Peroxide in the Presence of Carbonates]. *Trudy instituta VNII VODGEO «Fiziko-khimicheskaya ochistka i metody analiza promyshlennykh stochnykh vod»* [Proceedings of the Institute VNII VODGEO «Physical and Chemical Treatment and Methods of Analysis of Industrial Wastewater»]. Moscow, In-t VNII VODGEO Publ., 1988, pp. 49-51. [in Russian].
19. *Cyanide Contg. Waste Water Detoxication - by Oxidn. with Hydrogen Peroxide Activated by Bromide Ion Addn.* Patent DE, No. 2916148, 1980.

25. Имамура С.И. Разложение цианистых соединений под воздействием УФ-облучения и совместным воздействием перекиси водорода и УФ-облучения // Мидзусери Гидзюцу. 1978. Т. 19. № 3. С. 213-219.
26. Patent 2303766 FR. Treating Polluted Water Esp. Contg. Cyanide or Phenol Cpds. - by Adding Peroxide Cpd. and UV Irradiation. 1976.
27. Patent 2299275 FR. Detoxifying Cyanides and Nitriles in Waste Waters - Using Peroxide Cpds. in Presence of Iodine or Iodides, and Opt. Silver Ions. 1976.
28. Patent 2352856 DE. Process for Detoxification of Cyanides and Nitriles with Peroxygen Compounds. 1975.
29. АС 791628 СССР, МПК С О2 F 1/72. Способ обезвреживания сточных вод производства гидразин-гидрата / И.Н. Кожемякина, Л.С. Лодыгина, В.Ф. Плехоткин. 2602525, Заявлено 10.04.1978; Опубл. 30.12.1980.
30. Patent 58112088 JP. Purification of Hydrazine-Contg. Waste Water. 1983.
31. Patent 58223483 JP. Removing Method of Hydrazine in Waste Liquid. 1983.
32. Patent 4268397 US. Method of Treating Waste Water. 1981.
33. Knorre H. Entsorgung Nitrihaltiger Abwasser mit H₂O₂ // Chem.-Techn. 1981. Vol. 10. No. 6. P. 553-555.
34. Knorre H. Entsorgung Nitrihaltiger Abwasser mit H₂O₂ // Kautsch und Gummi. Kunsts. 1982. Vol. 35. No. 1. P. 38-41.
35. Use of Hydrogen Peroxide in Gas Scrubbing // EWTJ. 1979. Vol. 19. No. 8. P. 20-21.
36. Sims A.F.E. Industrial Effluent Treatment with Hydrogen Peroxide // Chem. and Ind. 1983. Vol. 18. No. 7. P. 555-558.
20. *Process for the Detoxification of Waste Waters that Contain Cyanide, and Reaction Solutions.* Patent DE, No. 3000563, 1981.
21. Shiller J.E. Removal of Cyanide and Metals from Mineral Processing Waste Waters. *Bureau of Mines Report of Investigations.* 1983. URL: file:///C:/Users/aleks/Downloads/cdc_10681_DS1.pdf (accessed 15.06.2021).
22. Borisov B.I., Fridkin R.Z., Bondarev K.T., Kabanov N.P., Shchukin V.S., Golozubov O.A., Grichevskii A.E. *Sposob formovaniya listov stekla* [Glass Sheet Forming Method]. Patent USSR, No. 592764, 1978. [in Russian].
23. Fisher B. Entgiftung cyanidhaltigen Gichtgas Washwassers von Hochofen. *Z. Wasser-und Abwasser-Forsch.* 1981, Vol. 14, No. 5-6, pp. 210-217.
24. *Process for Detoxifying Cyanide Waste Waters.* Patent FR, No. 2084046, 1971.
25. Imamura S.I. Razlozhenie tsianistykh soedinenii pod vozdeistviem UF-oblucheniya i sovmestnym vozdeistviem perekisi vodoroda i UF-oblucheniya [Decomposition of Cyanide Compounds Under the Influence of UV Irradiation and the Combined Effect of Hydrogen Peroxide and UV Irradiation]. *Midzuseri Gidzyutsu - Mizuseri Gijutsu*, 1978, Vol. 19, No. 3, pp. 213-219. [in Russian].
26. *Treating Polluted Water Esp. Contg. Cyanide or Phenol Cpds. - by Adding Peroxide Cpd. and UV Irradiation.* Patent FR, No. 2303766, 1976.
27. *Detoxifying Cyanides and Nitriles in Waste Waters - Using Peroxide Cpds. in Presence of Iodine or Iodides, and Opt. Silver Ions.* Patent FR, No. 2299275, 1976.
28. *Process for Detoxification of Cyanides and Nitriles with Peroxygen Compounds.* Patent DE, No. 2352856, 1975.
29. Kozhemyakina I.N., Lodygina L.S., Plekhotkin V.F. *Sposob obezvrezhivaniya stochnykh vod proizvodstva gidrazin-gidrata* [Method for Neutralizing Waste Water from Hydrazine Hydrate Production]. Patent USSR, No. 791628, 1980. [in Russian].
30. *Purification of Hydrazine-Contg. Waste Water.* Patent JP, No. 58112088, 1983.
31. *Removing Method of Hydrazine in Waste Liquid.* Patent JP, No. 58223483, 1983.
32. *Method of Treating Waste Water.* Patent US, No. 4268397, 1981.
33. Knorre H. Entsorgung Nitrihaltiger Abwasser mit H₂O₂. *Chem.-Techn.* 1981, Vol. 10, No. 6, pp. 553-555.
34. Knorre H. Entsorgung Nitrihaltiger Abwasser mit H₂O₂. *Kautsch und Gummi. Kunsts.* 1982, Vol. 35, No. 1, pp. 38-41.
35. Use of Hydrogen Peroxide in Gas Scrubbing. *EWTJ*, 1979, Vol. 19, No. 8, pp. 20-21.
36. Sims A.F.E. Industrial Effluent Treatment with Hydrogen Peroxide. *Chem. and Ind.*, 1983, Vol. 18, No. 7, pp. 555-558.

Авторы

• Талипов Рустем Альфирович, канд. техн. наук
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Доцент кафедры «Водоснабжение
и водоотведение»
Российская Федерация, 450080, г. Уфа,
ул. Менделеева, 195
e-mail: talip2@yandex.ru

• Пангаева Александра Андреевна
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Магистрант кафедры «Водоснабжение
и водоотведение»
Российская Федерация, 450080, г. Уфа,
ул. Менделеева, 195
e-mail: ugntu-vv@mail.ru

The Authors

• Talipov Rustem A., Candidate of Engineering
Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Water Supply and Drainage
Department
195, Mendeleev str., Ufa, 450080,
Russian Federation
e-mail: talip2@yandex.ru

• Pangaeva Alexandra A.
Ufa State Petroleum Technological University
Undergraduate Student of Water Supply
and Drainage Department
195, Mendeleev str., Ufa, 450080,
Russian Federation
e-mail: ugntu-vv@mail.ru