

Причиной более медленного протекания при изменении температуры процессов поверхностной миграции образующихся при восстановлении частиц Pd в данном случае, по-видимому, является то, что они располагаются не только на гладких участках поверхности, но и также в углублениях и трещинах в изучавшихся микропористых пленках оксидов.

Полученные в настоящей работе данные являются убедительным аргументом в пользу справедливости ранее сделанного предположения о большой перспективности использования труднокристаллизующихся солей органических кислот в сочетании с солями благородных металлов в качестве исходных веществ для получения термически стабильных катализаторов на носителях.

Авторы весьма признательны члену-корреспонденту АН БССР В. В. Свиридову за постоянное внимание к работе и активное обсуждение полученных результатов. Авторы благодарны также старшему инженеру В. И. Григоренко за большую помощь при просмотре образцов в электронном микроскопе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Браницкий Г. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3, с. 20.
2. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Мычко Д. И., Рахманов С. К. Каталитические свойства частиц палладия, распределенных в пленках диоксида титана, в реакциях химического осаждения металлов из растворов.—Рукопись деп. в ВИНТИ. № 502-83. Деп. от 27.01.83.
3. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Воробьева Т. Н., Борисова Н. М., Мычко Д. И. Каталитические свойства частиц серебра, распределенных в пленках диоксида титана в реакциях химического осаждения серебра из водного раствора.—Рукопись деп. в БелНИИНТИ. № 762, Бс-Д-83-26с. Деп. от 05.08.83.
4. Мычко Д. И., Мальченко С. Н., Браницкий Г. А.—Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по применению МОС для получения неорганических покрытий и материалов. Горький, 1983, с. 107.
5. Браницкий Г. А.—Там же, с. 105.
6. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов.—М., 1978.

УДК 628.387.2 : 676

*Е. П. ПЕТРЯЕВ, О. А. ГЕРАСИМОВИЧ, В. Г. ШЛЫК*

### РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ВЫПАРНЫХ ЦЕХОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Предприятия целлюлозно-бумажной промышленности являются одним из наиболее крупных потребителей воды, удельный расход которой при производстве различных видов продукции составляет 1200—4800 м<sup>3</sup>/т, что приводит к образованию больших объемов сточных вод [1]. Стоки целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) характеризуются высоким содержанием взвешенных и растворенных неорганических и органических веществ, резким запахом и темной окраской, высокими показателями химического и биологического потребления кислорода. Особенно токсичными являются такие вещества, как серосодержащие соединения (сероводород, меркаптаны, органические сульфиды), фенолы и др. Большой объем стоков ЦБП, а также сложность химического состава затрудняет очистку сточных вод этих предприятий. Одним из путей решения данного вопроса является создание замкнутых циклов водопользования. Однако отсутствие достаточно эффективных и экономически оправданных способов очистки таких сточных вод является серьезным препятствием к созданию полностью замкнутых бессточных систем. Внедренные в настоящее время на предприятиях ЦБП химические методы очистки недостаточно эффективны и ведут к повышению минерализации воды. Биологическая очистка требует громоздких очистных сооружений,

длительной обработки. Процесс сопровождается образованием значительного количества осадка, который является отходом очистки, а повышенное содержание солей делает очищенную воду непригодной для использования в замкнутых циклах. Попадание на биоочистку ничтожных количеств токсичных соединений часто приводит к гибели микроорганизмов. Радиационный метод, который в настоящее время приобретает все большее распространение, в значительной мере свободен от этих недостатков: это быстрый, одностадийный процесс, не требующий введения в очищаемую воду химических реагентов. Метод состоит в обработке сточных вод ионизирующим излучением, в результате чего происходят обесцвечивание, дезодорация, разрушение токсичных соединений [2, 3]. Показано [4], что радиационная обработка конденсатов выпарных цехов ЦБП приводит к разрушению неорганических сульфидов и превращению их в нетоксичные соединения. В настоящей работе исследовалось действие  $\gamma$ -излучения на органические серосодержащие соединения, которые присутствуют в конденсатах наряду с неорганическими сульфидами, являются токсичными, коррозионно-активными соединениями с крайне неприятным запахом. Целью работы является поиск оптимальных условий радиационной очистки конденсатов выпарных цехов ЦБП.

Механизм процессов, протекающих в водных растворах сероорганических соединений под действием ионизирующего излучения, очень сложен, изучению его посвящен ряд работ. При действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на алифатические сульфиды образуется смесь полисульфидов и углеводов [5]. Тиоспирты и меркаптаны претерпевают существенные радиационно-химические превращения благодаря наличию реакционноспособной сульфидрильной группы. Радиолит тиоспиртов в водных растворах может протекать по цепному механизму, в результате происходит накопление дисульфидов, составляющих около 95 % всех продуктов радиолита [6]. В конечных продуктах обнаружено небольшое количество сульфокислот.

Анализ литературных данных показал, что радиолит токсичных сероорганических соединений в водных растворах приводит к образованию малотоксичных или нетоксичных конечных продуктов. Это является весьма существенным при очистке сточных вод радиационным методом.

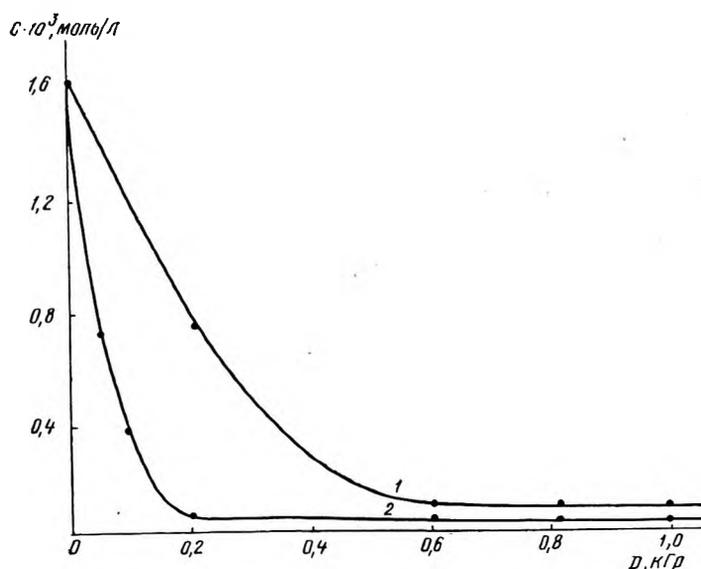
### Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись конденсаты выпарных цехов пяти различных целлюлозно-бумажных комбинатов, содержащих метилмеркаптан (ММК), диметилсульфид (ДМС) и диметилдисульфид (ДМДС).

Облучение проводилось на  $\gamma$ -установке ЛМБ- $\gamma$ -1М с источником  $\text{Cs}^{137}$ . Мощность дозы, определенная ферросульфатным дозиметром, составляла 0,52 Гр/с. Поскольку ход кривых зависимости изменения концентраций ДМС, ММК, ДМДС от величины поглощенной дозы для конденсатов цехов различных заводов был идентичен, а отличие состояло лишь в начальных концентрациях этих соединений, экспериментальный материал приведен для сточных вод Светогорского ЦБК. Изучен также радиолит модельных водных растворов указанных соединений.

ДМС и ММК в модельных растворах определяли по [7], сероорганические соединения, ХПК и пороговую интенсивность запаха в конденсатах выпарных цехов — по [8].

При облучении модельных водных растворов диметилсульфида с концентрацией  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что примерно соответствовало его содержанию в конденсате выпарного цеха, происходило его эффективное разложение. Результаты радиолита водного раствора ДМС в кислой и щелочной среде (см. рисунок) показали, что наиболее благоприятна щелочная среда: так, при дозе 2 кГр и pH 10 ДМС разлагается на 95 %. Радиолит водного раствора ММК с исходной концентрацией  $0,24 \cdot 10^{-3}$  моль/л свидетельствует, что основная часть (80 %) разрушается при дозе 2 кГр, повышение дозы существенно не увеличивает степени



Радиолиз водного раствора ДМС при рН 6,0 (1) и 10,0 (2)

разложения. Основным продуктом радиолиза этих соединений является соответствующий дисульфид [6].

В исследованных конденсатах суммарное содержание ДМС, ММК, ДМДС составляло  $2,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л, конденсаты имели ХПК 50 мгО<sub>2</sub>/л и пороговую интенсивность запаха 2670.

В табл. 1 приведены концентрации ДМС, ММК и ДМДС и степень очистки конденсата от указанных соединений в зависимости от поглощенной дозы. С увеличением дозы концентрации ДМС и ММК снижаются, концентрация ДМДС — одного из продуктов радиолитического разложения ММК — изменяется мало до дозы 6 кГр, при дальнейшем облучении происходит полное его разрушение. При дозе 8 кГр ДМДС полностью разрушается, очистка стока от ДМС составляет 85 %, от ММК — 80 %. С целью снижения дозы, необходимой для очистки, были проведены опыты по облучению конденсатов с одновременной аэрацией, так как известно, что барботаж воздуха интенсифицирует процесс радиационного окисления, лежащего в основе очистки. Степень очистки контролировалась по показателям ХПК и пороговой интенсивности за-

Таблица 1

Влияние поглощенной дозы на степень очистки конденсатов от ДМС, ММК и ДМДС

Доза, кГр	ДМС		ММК		ДМДС	
	с · 10 <sup>3</sup> , моль/л	очистка, %	с · 10 <sup>3</sup> , моль/л	очистка, %	с · 10 <sup>4</sup> , моль/л	очистка, %
0	1,33	0	0,86	0	0,45	0
1	0,88	34	0,70	19	0,55	0
2	0,75	44	0,50	42	0,60	0
4	0,72	46	0,35	59	0,50	0
6	0,71	47	0,25	71	0,1	77
8	0,20	85	0,17	80	0	100
9	0,09	93	0,14	84	0	100
10	0,05	96	0,12	86	0	100

Зависимость изменения ХПК и пороговой интенсивности запаха от поглощенной дозы при различных условиях обработки

Доза кГр	Аэрация		Облучение		Облучение с аэрацией		Аэрация		Облучение		Облучение с аэрацией	
	ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	очист- ка, %	ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	очист- ка, %	ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	очист- ка, %	Р, у. е.	очист- ка, %	Р, у. е.	очист- ка, %	Р, у. е.	очист- ка, %
0	50	0	50	0	50	0	2670	0	2670	1	2670	0
0,05	50	0	49	2	43	14	2400	10	2000	25	600	78
0,10	49	2	49	2	39	22	2200	18	1000	63	200	93
0,15	49	2	48	4	38	24	2000	25	700	74	100	96
0,25	49	2	47	6	31	38	1800	33	350	87	50	98
0,50	47	6	44	12	25	50	1600	40	100	96	1	100
1,00	40	20	32	36	20	60	1400	48	1	100	1	100

пах. Результаты очистки в различных условиях по ХПК и Р приведены в табл. 2. Наиболее эффективная очистка по ХПК происходит при облучении с аэрацией. При дозе 1 кГр очищенная вода имеет ХПК около 20 мгО<sub>2</sub>/л, что является нормой для воды оборотного водопользования ЦБП. В этих же условиях достигается практически полная дезодорация конденсатов.

Таким образом, обработка конденсатов выпарных цехов ЦБП ионизирующим излучением в сочетании с аэрацией приводит к эффективно-му разрушению органических и неорганических серосодержащих соединений, значительному снижению ХПК и пороговой интенсивности запаха. Качество очищенной радиационным методом воды позволяет повторно использовать ее для водоснабжения любого участка ЦБП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Заморцев Б. М. Использование воды в целлюлозно-бумажной промышленности.— М., 1966, с. 161.
2. Долли П. И., Шубин В. М., Брусенцева С. А. Радиационная очистка воды.— М., 1973, с. 151.
3. Шубин В. М., Брусенцева С. А., Никонова Г. К. Радиационно-полимеризационная очистка производственных стоков.— М., 1979, с. 96.
4. Петряев Е. П., Ковалевская А. М., Герасимович О. А., Шлык В. Г.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук, 1980, № 1, с. 80.
5. Milligan B., Rivett D., Savige W.— Austral. J. Chem., 1963, N 16, p. 1020.
6. Радиолит сернистых соединений, ч. IV.— Тбилиси, 1973, с. 140.
7. Лукьяница В. Г.— Докл. АН СССР, 1955, т. 102, № 6, с. 1055.
8. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод.— М., 1974, с. 335.

УДК 547.442+547.822

И. Г. ТИЩЕНКО, В. А. МЕЖЕНЦЕВ, Л. С. НОВИКОВ

### СИНТЕЗ β, γ-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ 1,5-ДИКЕТОНОВ И ЦИКЛИЗАЦИЯ ИХ В ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА

В последние десятилетия разработаны препаративные способы получения 1,5-дикетонов, являющихся основой для синтеза ценных в практическом отношении шестичленных кислород-, серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений, адамантанов и макроциклических систем [1, 2]. В то же время β, γ-непредельные 1,5-дикетоны исследованы мало. В работах [3, 4] показано, что последние могут быть использованы в синтезе винилзамещенных производных пиридина.