

Жудина В.И., Довгань И.В.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРИ МЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ ВОДЫ

В работе предпринята попытка охарактеризовать реакции органических соединений в процессе хлорирования, а также, исходя из механизма протекающих реакций, обоснована необходимость применения повышенных доз окислителя при наличии органических соединений в воде.

В литературе сведений о поведении обнаруживаемых в сточных и природных водах органических соединений в процессе водоподготовки, и, в частности, при обработке окислителями, не достаточно [1]. Как окислитель для обеззараживания и обезвреживания примесей, имеющих в воде, во многих странах широко применяется хлор и его производные. Значительная часть активного хлора расходуется не на обеззараживание воды, а на химические реакции с примесями. Об активности хлорирующих агентов в этих реакциях в ряде случаев можно судить по окислительно-восстановительному потенциалу систем (хлорноватистая кислота $-1,5$ В; хлор $-1,36$ В; гипохлорит ион $-0,9$ В, хлорамина $-0,7$ В). В кислой среде хлорноватистая кислота дает два электрофила H_2OCl^+ и Cl^+ , в щелочной среде гипохлорит ион распадается по гетеролитическому механизму также с образованием катиона хлора. Кроме того, хлорноватистая кислота может разлагаться с образованием молекулярного и атомарного кислорода. С повышением температуры усиливается процесс разложения хлорноватистой кислоты на соляную и хлорноватую кислоты. Но последние процессы в условиях водоподготовки незначительны. Таким образом, в случае, например, хлора, растворенного в воде, возможно существование следующих электрофилов и нуклеофилов Cl_2 , Cl^+ , HOCl , H_2OCl^+ , OCl^- .

Предельные углеводороды в условиях водоподготовки инертны к хлору, гипохлориту и хлорамину. Непредельные соединения легко вступают в реакции с рассматриваемыми агентами. Наиболее вероятна реакция электрофильного присоединения по кратной связи. Кроме того, что электрофилов несколько, часто электрофильный и нуклеофильный фрагменты присоединяются на разных стадиях, поэтому

любой нуклеофил, имеющийся в растворе, может присоединиться на завершающем этапе реакции. С непредельными соединениями, имеющими подвижные атомы водорода, например, с производными ацетилена, вероятнее реакции замещения. Чаще всего проходят обе реакции и присоединения, и замещения. Преобладание той или иной реакции зависит от строения органического соединения и условий взаимодействия. Описаны и реакции нуклеофильного присоединения гипохлорит иона по кратной связи, например, с образованием эпоксидов.

Нами исследована реакция взаимодействия сорбиновой, акриловой и коричной кислот с гипохлоритом натрия при различном соотношении реагирующих веществ и температуре от 20 °С и выше [2]. Контролировалось изменение концентрации гипохлорита иодометрически, содержание сорбиновой и коричной кислот по ультрафиолетовому спектру (табл. 1). Коричная кислота в условиях эксперимента изменениям не подвергалась. Сорбиновая и акриловая кислоты реагировали, причем сорбиновая намного быстрее акриловой. Явная зависимость реакции от электронной плотности кратной связи свидетельствует об электрофильности процесса. Рассмотренные нами кислоты содержатся в сточных водах производств органического синтеза, лаков, красок, пластмасс, флокулянтов, синтетических волокон, пищевой, консервной и рыбной промышленности. Из литературы известно, что на холоду сорбиновая кислота легко присоединяет хлорноватистую кислоту с образованием 4-хлор-2-гексен-4-оловой кислоты и ее γ -лактона. При температуре 40-70 °С в щелочной среде расходуется около 6 молей гипохлорита на моль сорбиновой кислоты и одним из продуктов реакции является малеиновая кислота, что установлено нами методом тонкослойной хроматографии, то есть образуется продукт окисления и расщепления. Среди продуктов реакции акриловой кислоты обнаружена щавелевая кислота.

Таким образом, с непредельными соединениями проходят легко реакции хлорирования в условиях водоподготовки, но вероятны и реакции окисления.

С ароматическими соединениями бензольного, нафталинового и антрахинонового рядов легко проходят реакции электрофильного замещения. Например, при хлорировании фенолсодержащих вод образуются моно-, ди- и три-хлорфенолы. В нейтральной среде могут образовываться хиноны, предельно допустимые концентрации которых также как и хлорфенолов очень малы. Но в условиях большого избытка хлорирующих агентов образуются относительно безвредные продукты окисления-

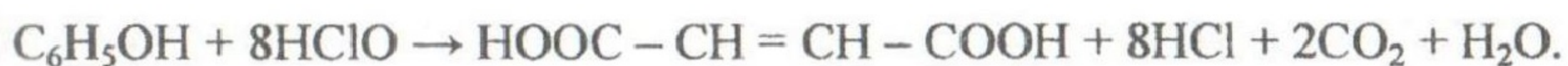


Таблица 1

Взаимодействие непредельных кислот с гипохлоритом натрия.

Название кислоты	Исходные концентрации, моль/л			t, °C	Время, ч T	Концентрация через время T, моль/л			Разложение, %	
	кислоты	NaOCl	NaOH			кислоты	NaOCl	NaOH	кислоты	NaOCl
Сорбиновая	0,026	2,20	0,3	20-22	96	-	1,87	0,6	-	19
	0,025	2,14	1,3	20-22	96	-	1,93	1,3	-	10
	0,290	2,35	0,5	20-22	24	-	1,40	0,5	-	40
	0,216	0,48	0,5	40-42	2	0,200	0,39	0,3	6,5	19
	0,216	0,48	0,5	70-72	1	0,150	0,10	0,5	29	79
	0,253	1,17	0,5	62-64	0,5	0,178	-	-	28	-
	0,320	1,24	1,0	40-45	0,5	0,281	0,96	-	15	23
	0,320	1,24	1,0	70-75	0,5	0,045	-	-	80	-
Акриловая	0,820	2,44	0,5	20-22	120	-	1,22	0,4	-	50
	0,280	2,30	0,6	20-22	96	-	2,10	0,6	-	13
	0,260	2,02	1,3	20-22	96	-	1,92	1,3	-	5
Коричная	0,067	0,42	0,3	35-37	2	0,067	-	-	0	-
	0,770	0,48	0,3	45-47	2,6	0,76	-	-	0	16
	0,087	0,38	0,5	65-70	1,25	0,087	0,32	0,4	0	16

Аминокислоты и другие азотсодержащие органические соединения, в том числе пестициды, гербициды, реагируют с хлором и гипохлоритом, давая хлорпроизводные и продукты окисления.

Арил- и алкилметилкетоны, β-кетозэфиры, спирты аллильного типа, многие углеводы, уксусный альдегид легко вступают в реакцию хлороформного окисления, в результате которой образуется хлороформ и кислота. Реакция проходит в две стадии: хлорирование и окислительная деструкция. Причем считают, что хлорируется енольная форма названных соединений. Хлорирование осуществляется по стадиям с образованием моно-, ди- и трихлорпроизводных, что подтверждается выделением в отдельных случаях соответствующих промежуточных продуктов. Известны факты, когда из-за пространственных затруднений вторая стадия не осуществляется.

Алкиларил и алкилгетероциклические кетоны, циклические кетоны и дикетоны, β-кетозэфиры и другие соединения, имеющие атомы водорода около углеродного атома соседнего с карбонильной группой, могут замещать этот водород на хлор, а в дальнейшем, если по-

зволяет структура и условия реакции, проходит расщепление этого хлорпроизводного. Примером зависимости направления реакции от наличия указанных атомов водорода и их подвижности может служить реакция ацетоуксусного эфира и его моно- и дзамещенных с гипохлоритом. Ацетоуксусный эфир в результате реакции образует дихлоруксусную кислоту, моноалкилзамещенные эфиры образуют α -хлоркислоты, диалкил замещенные эфиры – диалкил малоновые кислоты и хлороформ. Все названные кислоты выделены с выходом 70 – 90%, что свидетельствует о высокой избирательности реакций [3].

Рассмотренные выше реакции отдельных классов и групп соединений можно отнести к одной схеме. Первая стадия – хлорирование, вторая – окислительная деструкция. Первая стадия, к сожалению, для многих соединений проходит легко, а вторая не всегда осуществляется в условиях водоподготовки. Каковы же условия прохождения стадии окислительной деструкции? При изучении многих реакций окисления органических соединений гипохлоритом указывается на повышенный расход гипохлорита по сравнению с расчетным. Аналогичные результаты получены и нами для метилкетонов, β -кетозэфиров и циклических кетонов (табл. 2).

На примере хлороформного окисления метилкетона пинаколина и его моно-, ди- и трихлорпроизводных показано, что расщепление трихлорпинаколина проходит в результате взаимодействия с 2 молями гипохлорита натрия. При действии только щелочи на указанный кетон расщепление с образованием кислоты и хлороформа не проходит. То есть в расщеплении участвует гипохлорит натрия. Такой же вывод сделан для реакций окисления этилфенилкетона и α -оксикислот.

Таблица 2

Окисление органических соединений гипохлоритом натрия

Исходное соединение	Основной продукт реакции		t, °C	Время реакции, мин.	На моль исходного соединения, моль		
	Название кислоты	Выход, %			Расход NaOCl,	Расход NaOH	Выделение NaOH
1	2	3	4	5	6	7	8
Пинколин	Триметилуксусная	70	30-31	100	5,0	-	1,5
Кротонилиденацетон	Сорбиновая	70	41-43	125	4,0	-	1
Пропилацетоуксусный эфир	α -хлорвалериановая	90	40-42	60	1,5	1,0	-

1	2	3	4	5	6	7	8
Этилацето- уксусный эфир	α -хлормас- ляная	80	10-12	36	1,7	1,2	-
Диэтилаце- тоуксусный эфир	диэтилмало- новая	65	40-45	100	4,0	-	0,85
3-метил- циклогекса- нон	3-метила- дипиновая	80	20-22	90	6,2	1,2	-

Многие авторы указывают, что только при хлорировании повышенными дозами хлора осуществляется окислительная деструкция органических соединений. В условиях дефицита окислителя (хлора, двуокиси хлора) в нейтральной среде фенолы, пирокатехин, 3,4 – бензпирен, гидрохинон дают в результате окисления более токсичные соединения - хиноны и хлорхиноны. Вероятно участием гипохлорита в стадии расщепления объясняется то, что глубокое окисление фенолов, пестицидов, гербицидов и других загрязнителей воды проходит только при наличии значительного избытка гипохлорита. Таким образом, одной из причин образования хлорированных производных органических соединений, является недостаточное количество гипохлорита для прохождения второй стадии – стадии расщепления. Конечно, в ряде реакций галогенпроизводные образуются и в результате расщепления, например, в реакции хлороформного окисления. Расщепление в реакции хлороформного окисления проходит в щелочной среде, поэтому на станциях умягчения воды образуется значительное количество хлороформа. Показано, что при изменении pH от 7 до 9 концентрация хлороформа в воде увеличивается в 15 раз. Приводят примеры, когда хлорирование воды, имеющей примеси органических веществ, сопровождается ухудшением органолептических свойств воды и повышением токсичности за счет вновь образованных соединений. Например, ПДК бензола 0,5 мг/л, хлорбензола 0,02 мг/л, дихлорбензола 0,002 мг/л, трихлорбензола 0,03 мг/л. Однако, зная направление возможных реакций, их механизм, можно выбрать правильную технологию обработки воды. Еще один пример: если исходная вода содержит фенол (ПДК 0,001 мг/л), то при хлорировании могут быть образованы моно-, ди- и трихлорфенолы, ПДК их соответственно 0,0004, 0,002 и 0,004 мг/л. Если содержание фенола в воде ниже его ПДК, то, чтобы избежать образования монохлорфенолов, применяют хлорирование с предварительной аммонизацией. Образуются хлорамины, образование хлорфенолов не происходит. Дезинфици-

рующее действие на воду оказывает хлорамин. В присутствии аммиака также бензол и этилбензол не подвергаются хлорированию, так как реакция хлора, хлорноватистой кислоты с аммиаком проходит легче. Если содержание фенола в воде выше ПДК, то используют другой прием – хлорируют воду повышенными дозами хлора, чтобы основными продуктами были продукты окислительного расщепления (основной из них малеиновая кислота, ПДК = 1) или трихлорпроизводные. ПДК трихлорфенола в 4 раза выше, чем фенола, трихлорфенол не имеет фенольного запаха и вкуса, поэтому уничтожается фенольный и хлорфенольный запах и привкус. Однако воду перед подачей потребителю необходимо дехлорировать.

В последние годы все шире применяется как дезинфицирующий реагент двуокись хлора, двуокись хлора имеет окислительно-восстановительный потенциал в 1,5 раза выше, чем хлор и обладает более высоким дезодорирующим и бактерицидным действием. Мерай активности применяемых для обеззараживания средств как электрофилов в некоторой степени может служить энергия сродства к электрону: $\text{ClO}_2 - 3,43$; $\text{O}_3 - 2,86$; $\text{Cl}_2 \leq 1,7$; $\text{O}_2 - 0,3-0,87$. Наличие аммиака и его производных в воде не влияет на окислительные свойства двуокиси хлора. При наличии в воде фенолов, цианидов, роданидов и ряда других соединений целесообразно применять двуокись хлора, так как в результате окисления не образуются сильнотоксичные и дурнопахнущие вещества. Однако остаточная его концентрации должна быть не более 0,4-0,5 мг/л.

Таким образом, на практике следует учитывать, что процесс хлорирования в многокомпонентных смесях идет очень сложно. Прогнозирование продуктов реакций различных примесей при хлорировании воды позволит оценить токсичность примесей с учетом их превращений в процессе водоподготовки, дать более полную характеристику сточных вод как загрязнителей водоемов и водопроводной воды, обосновать выбор технологии водоподготовки, место введения хлорирующих агентов и их количество, обосновать использование других методов водоподготовки в комплексе с хлорированием.

1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984 – 441 с.

2. Богатский А.В., Жудина В.И. и др. Галоформная реакция. О некоторых новых возможностях применения галоформной реакции. – Журнал органической химии, 1978, XIV, №4, с. 725-729.

3. Жудина В.И. Взаимодействие карбонильных соединений с гипогалитами натрия с целью разработки методов получения алифатических карбоновых кислот. – Автореферат диссертации, Одесса, 1977 – 20 с.