

*Д.А.М. АЛЬАМИ*, асп., НТУ «ХПИ»,

*В.И. БУЛАВИН*, канд. хим. наук, проф. НТУ «ХПИ»

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХПК СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ СОВМЕСТНО ФОРМАЛЬДЕГИД И ПЕРОКСИД ВОДОРОДА**

Разработана методика определения химического потребления кислорода сточных вод при совместном содержании формальдегида и пероксида водорода. Устранение мешающего влияния пероксида водорода достигается путем его химической нейтрализации избытком сульфита натрия с дальнейшим каталитическим окислением последнего кислородом воздуха. Выбор концентраций реагентов и хода анализа обоснован кинетическими расчетами.

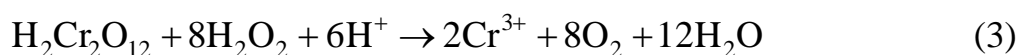
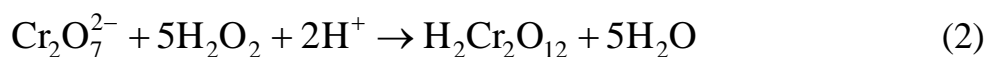
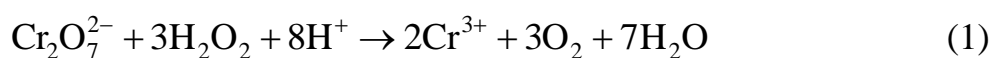
**Ключевые слова:** пероксид водорода, сточные воды, усовершенствованные процессы окисления, формальдегид, химическое потребление кислорода.

**Введение.** Формальдегид широко используется в химической, целлюлозно-бумажной, текстильной промышленности, тонком органическом синтезе и производстве синтетических смол [1]. Образующиеся в этих технологических процессах сточные воды могут содержать до  $10 \text{ г/дм}^3$  формальдегида. Для обработки этих вод все чаще используют усовершенствованные процессы окисления (УПО) [2]. К настоящему времени группа методов УПО представлена озонированием, добавлением пероксида водорода, воздействием ультрафиолетового излучения и их различными сочетаниями [3]. Во всех перечисленных методах пероксид водорода используется в качестве реагента либо образуется в ходе процесса очистки.

Контроль степени очистки сточных вод от органических загрязнителей обычно осуществляют по интегральным показателям, наиболее информативным из которых является химическое потребление кислорода (ХПК) [4, 5]. Однако величина ХПК зависима от остаточной концентрации пероксида водорода в очищаемой воде [6]. При этом концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  может колебаться в пределах  $10^{-6} - 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ , в зависимости от применяемого метода УПО и его параметров, и в некоторых случаях превышает концентрацию загрязнителей [7]. Из этого следует, что мешающее влияние пероксида водорода может внести погрешность по величине бóльшую, чем определяемое значение ХПК [8 – 10].

© Д.А.М. Альами, В.И. Булавин, 2013

Наиболее надежным методом определения ХПК является бихроматная окисляемость [5]. Мешающее влияние пероксида водорода при ее определении объясняется взаимодействием последнего с бихромат-ионами [7]:



Теоретическое значение ХПК при концентрации пероксида водорода  $1 \text{ г/дм}^3$ , в соответствии с уравнением (1), составляет  $0,4706 \text{ г/дм}^3$ , а в соответствии с уравнениями (2) и (3) –  $0,108 \text{ г/дм}^3$  [7]. Поскольку реакция (1) протекает параллельно с реакциями (2) и (3) и доля каждой в образовании конечного продукта зависит от условий окисления, интервал возможных значений ХПК для раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  концентрацией  $1 \text{ г/дм}^3$  лежит в пределах от  $0,108 \text{ г/дм}^3$  до  $0,4706 \text{ г/дм}^3$ . Таким образом, даже при известных концентрациях пероксида водорода теоретически сложно рассчитать поправку к ХПК вследствие переменной стехиометрии процесса взаимодействия (уравнения (1 – 3)).

Краткий обзор существующих методов устранения мешающего влияния пероксида водорода при определении ХПК. К настоящему времени в литературе представлены отдельные работы [7 – 12], посвященные проблеме устранения мешающего влияния пероксида водорода при определении ХПК сточных вод. Теоретический анализ позволил выделить следующие группы методов.

*Добавление фермента каталазы* [11]. Преимуществом метода является высокая селективность каталазы в реакции разложения пероксида водорода. Количество прибавляемого фермента зависит от его активности. При использовании этой процедуры важно знать точное количество добавленной каталазы для расчета поправки к ХПК анализируемого раствора. Поправкой есть разность значений ХПК анализируемого раствора и холостого раствора с добавлением каталазы. К недостаткам метода следует отнести применимость только в определенном интервале рН и температур, а также высокие требования к качеству фермента (каталаза должна быть свежей).

*Повышение рН и температуры* [11]. Скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  до кислорода и воды увеличивается в несколько раз при увеличении рН и темпера-

туры. Для обрабатываемых промышленных стоков, содержащих несколько сотен мг/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, повышение рН до 10 – 11 и температуры до 40 – 50 °С позволяет существенно ускорить удаление пероксида водорода. Этот процесс может быть дополнительно ускорен прибавлением солей железа (III). Стоит заметить, что метод пригоден только для определения ХПК сточных вод, загрязненных органическими соединениями, устойчивыми к окислению пероксидом водорода в щелочной среде при температуре 40 – 50 °С. Поэтому его применение весьма ограничено, поскольку при этих условиях пероксид водорода проявляет максимальную окислительную активность, приводящую к дальнейшему окислению органических веществ в воде, таким образом обуславливая смещение результатов анализа.

*Химическая нейтрализация* [11]. Гидросульфит натрия способен при определенных условиях быстро реагировать с остаточным пероксидом водорода. Впрочем, прибавление избытка реагента оказывает влияние на результаты анализа, ввиду того, что избыточный гидросульфит количественно взаимодействует с бихромат-ионами в кислой среде. Наряду с этим для получения приемлемых результатов анализа необходимо знать точную концентрацию избыточного реагента в растворе и количество бихромата, взаимодействующего с ним в этих условиях. Следует учесть, что при добавлении подкисленного раствора бихромата калия параллельно протекает разложение сульфита натрия с выделением сернистого газа.

*Разложение на активированных углях* [12]. Суть метода состоит в разложении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на гетерогенном катализаторе – активированном угле, тип которого значительно влияет на скорость процесса. Наиболее эффективным является активированный уголь, пропитанный солями каталитически активных металлов, таких как медь, хром или серебро. Следует заметить, что одновременно с разложением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> будет также протекать гетерогенное каталитическое окисление органических веществ на поверхности активированного угля. Таким образом, применение этого метода ограничено для случаев с загрязнителями, устойчивыми к окислению пероксидом водорода в условиях эксперимента.

*Регрессионный анализ зависимости ХПК от концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* [7 – 10]. Данный подход предусматривает приготовление ряда стандартных растворов пероксида водорода известной концентрации и экспериментального определения их ХПК. Затем получают уравнения регрессии для зависимости ХПК от концентрации пероксида водорода. После этого в исследуемом растворе

определяют концентрацию  $\text{H}_2\text{O}_2$ , по регрессионному уравнению рассчитывают значение ХПК, которое вычитают из экспериментально полученного для исследуемого раствора. Рассматриваемый метод кроме трудоемкости реализации имеет существенный недостаток: сложность быстрого и точного определения концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которая изменяется во времени в присутствии большого количества мешающих органических веществ, что характерно для сточных вод.

**Теоретическое обоснование методики.** Рассмотрение существующих методов устранения мешающего влияния пероксида водорода позволило установить, что для устранения вышеприведенных недостатков новая методика должна соответствовать следующим требованиям:

1. Определение концентрации формальдегида методом, на результаты которого не влияет присутствие  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

2. Создание благоприятных условий для устранения присутствующего пероксида водорода гидросульфитом натрия. Остаточные количества  $\text{NaHSO}_3$  также подлежат устранению способом, который бы не изменял концентрации органических веществ в системе.

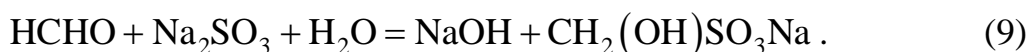
3. Определение количества бихромата калия, использованного для окисления органических веществ, должно производиться с поправкой на содержание введенных в систему реагентов и продуктов их взаимодействия.

*Определение концентрации формальдегида.* Согласно сульфитной методике определения формальдегида [13], к отобранной пробе добавляют несколько капель спиртового раствора тимолфталейна и титруют раствором гидроксида натрия до появления голубой окраски, после чего добавляют предварительно нейтрализованный раствор сульфита натрия. Переход окраски раствора от бесцветной к голубой наступает в интервале рН 9,4 – 10,6. При этом происходит связывание формальдегида в аддукт с гидросульфит-ионами (гидроксиметансульфонат натрия) [14] и окислительно-восстановительная реакция сульфит-ионов с пероксидом водорода.

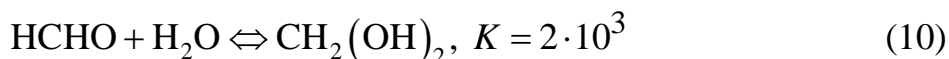
Образование гидроксиметансульфоната натрия протекает по параллельному механизму, состоящему из конкурирующих реакций (7) и (8) [15]:



Суммарный процесс протекает по следующему уравнению:



Кинетические исследования [14] показали, что реакция (9) имеет первый порядок по формальдегиду и нулевой порядок по сульфит-иону. Константа скорости прямой реакции весьма значительна и составляет  $5,4 \cdot 10^6$  моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, но лимитирующей стадией выступает дегидрирование метиленгликоля, который является преобладающей формой существования формальдегида в водном растворе [14].



При рН = 9 – 12 и температуре 298 К константа скорости дегидратации ( $k_d$ ) удовлетворительно описывается уравнением

$$k_d = 1,7 \cdot 10^3 [\text{OH}^-] \text{ с}^{-1}, \quad (11)$$

то есть возрастает с увеличением рН [14]. Таким образом, при рН = 9,4 (начало перехода окраски индикатора) для реакции первого порядка константа скорости ( $k_d$ ) и период полупревращения ( $t_{1/2}$ ) составят

$$k_d = 1,7 \cdot 10^3 \cdot 10^{-(14-9,4)} = 0,043 \text{ с}^{-1};$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_d} = \frac{0,693}{1,7 \cdot 10^3 \cdot 10^{-(14-9,4)}} = 16 \text{ с.}$$

Для реакции первого порядка константа скорости связана со степенью превращения следующим образом:

$$k = -\frac{1}{t} \ln(1 - \alpha), \quad (12)$$

где  $\alpha$  – степень превращения,  $t$  – время.

Из рис.1 можно заключить, что в течение 2 минут реакция протекает практически до конца. В действительности же время протекания будет меньшим, так как рН среды будет увеличиваться в результате реакции (8).

Константа диссоциации образовавшегося аддукта при рН = 9 составляет  $1,83 \cdot 10^{-3}$  [16].

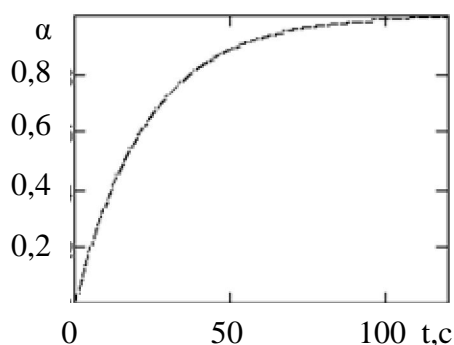


Рис. 1 – Зависимость степени превращения (полноты реакции) образования аддукта сульфит-формальдегид

Для расчета полноты реакции (9) при достижении химического равновесия примем, что в результате реакции образуется  $x$  моль/дм<sup>3</sup> аддукта, начальная концентрация формальдегида –  $f$  и начальная концентрация сульфита натрия –  $s$ . Тогда выражение для константы образования гидроксиметансульфоната будет выглядеть следующим образом:

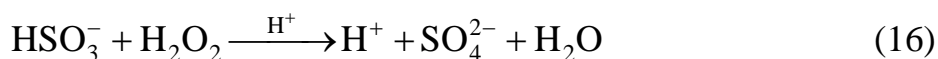
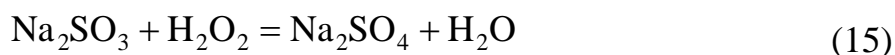
$$K = \frac{x}{(s-x)(f-x)} = \frac{1}{1,83 \cdot 10^{-3}} = 546 \quad (13)$$

Решение уравнения (13) относительно степени превращения формальдегида  $x/f$  приводит к следующему результату:

$$\frac{x}{f} = \frac{K(f+s) - \sqrt{K^2 f^2 - 2K^2 fs + K^2 s^2 + 2Kf + 2Ks + 1}}{2Kf} + 1 \quad (14)$$

Расчеты по уравнению (14) показывают, что при начальной концентрации сульфит-ионов 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и формальдегида 0,05 моль/дм<sup>3</sup> степень превращения составляет 97 %. Меньшие начальные концентрации формальдегида приводят к большей полноте реакции. Следовательно, погрешность анализа за счет неполноты реакции (9) сравнима с погрешностью титриметрического эксперимента.

Реакция взаимодействия сульфита натрия с пероксидом водорода (уравнение (15)) является автокаталитической за счет образующихся в результате реакции (16) протонов, которые ее катализируют путем протонирования сульфит-ионов с образованием гидросульфит-ионов [17]:



Как следствие, в ходе реакции рН понижается во времени по характерной сигмоидной зависимости. На протяжении индукционного периода реакции (16) рН изменяется от 9 до 8 приблизительно за 300 с, после чего наблю-

дается резкий скачок до  $\text{pH} \approx 5,5$  [17]. Такое изменение кислотности может сильно сместить результаты кислотно-основного титрования. Именно поэтому анализируемый раствор еще до добавления сульфита натрия должен быть оттитрован до появления бледно-голубой окраски тимолфталеина ( $\text{pH} > 9,4$ ). Щелочь, выделившаяся в реакции (9), увеличивает  $\text{pH}$ , что не дает возможности инициации реакции (16). Данные же об устойчивости аддукта бисульфита с формальдегидом [16] свидетельствуют о необходимости понижения  $\text{pH}$  для достижения большей полноты реакции присоединения, и, следовательно, точности анализа.

Согласно приведенным выше расчетам, для получения оптимальных результатов анализа, после добавления раствора сульфита натрия необходимо выдержать анализируемый раствор не менее две минуты для достижения химического равновесия (рис. 1), после чего оттитровать соляной кислотой в течение трех минут (до окончания индукционного периода реакции (16)).

Увеличение скорости титрования не позволит установиться равновесию формальдегид-аддукт, а уменьшение приведет к высоким погрешностям ввиду активации автокаталитической реакции (16) при понижении  $\text{pH}$  и по прошествии индукционного периода. Поэтому для получения наиболее точных результатов необходимо предварительно произвести грубое титрование, которое даст возможность оценить объем добавляемого титранта.

При последующих титрованиях после добавления к анализируемому раствору раствора сульфита натрия следует через две минуты добавить половину объема титранта, а еще через три минуты начать равномерно добавлять титрант до исчезновения голубой окраски на протяжении не менее двух минут.

*Устранение пероксида водорода.* Добавление солей кобальта в концентрации большей, чем  $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> [17] позволяет значительно сократить индукционный период реакции (16), что далее используется для устранения остаточного пероксида водорода. Практически в растворе следует растворить кристаллик хлорида кобальта и выдержать в течение 5 минут. Этого времени достаточно, чтобы в результате реакции (16) снизился  $\text{pH}$ , что уменьшит диссоциацию аддукта на составляющие.

*Устранение избытка сульфита натрия.* Решение проблемы окисления избыточного сульфита натрия заключается в том, что хлорид кобальта не только сокращает индукционный период реакции (16), но и катализирует окисление сульфита натрия кислородом воздуха [18, 19]:



Для проведения реакции (17) через раствор продувают воздух в течение 10 мин. при температуре не выше 25 °С и при рН ≈ 5 – 6. Такие условия нужны для сохранения устойчивости гидроксиметансульфоната натрия (константа диссоциации составляет  $1,2 \cdot 10^{-5}$  [16]). Наблюдаемая скорость превращения сульфита в сульфат (уравнение (17)) существенно зависит от коэффициента газообмена между жидкостью и воздухом. Поэтому для достижения надежных результатов необходимо проводить барботаж при интенсивном перемешивании. В итоге из раствора будет удален избыток сульфита натрия, влияющий на значение ХПК.

После проведения всей последовательности операций определяют ХПК по стандартной бихроматной методике [4]. При этом следует учитывать, что при низких рН в присутствии сильного окислителя аддукт распадается на формальдегид и сульфит-ион, которые быстро окисляются до сульфат-иона, углекислого газа и воды. Влияние сульфит-ионов, образующихся при разложении аддукта, можно учесть следующим образом. По стехиометрии реакции (9) 1 моль формальдегида связывается 1 моль сульфит-ионов. Таким образом, можно принять концентрацию сульфит-ионов равную ранее определенной концентрации формальдегида в растворе.

**Экспериментальная проверка эффективности разработанной методики.** Для экспериментального подтверждения эффективности разработанной методики определения ХПК были приготовлены растворы с различными концентрациями формальдегида и пероксида водорода. Смешивание растворов формальдегида и пероксида водорода производилось непосредственно перед началом анализа. Контрольные растворы в качестве растворенного вещества содержали только различные количества формальдегида, но не содержали пероксид водорода. ХПК контрольных растворов определяли по стандартной бихроматной методике [4] фотометрическим методом контроля концентрации бихромат-ионов по собственному поглощению при  $\lambda = 350$  нм.

Для определения поправки к ХПК по регрессионному методу, готовили растворы пероксида водорода различных концентраций и определяли изменение концентрации бихромат-ионов при их взаимодействии с пероксидом водорода. По экспериментальным данным (рис. 2) было получено уравнение регрессии  $\Delta C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = -2,53C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 + 0,28C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ .

Это уравнение было использовано для определения количества бихро-



мат-ионов, которые были израсходованы на окисление пероксида водорода в модельных растворах, содержащих смесь пероксида водорода и формальдегида. Таким образом, при дальнейшем определении ХПК, к определенной концентрации бихромат-ионов прибавляли  $\Delta C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ , рассчитанное по регрессионному уравнению для данной концентрации пероксида водорода в анализируемом растворе.

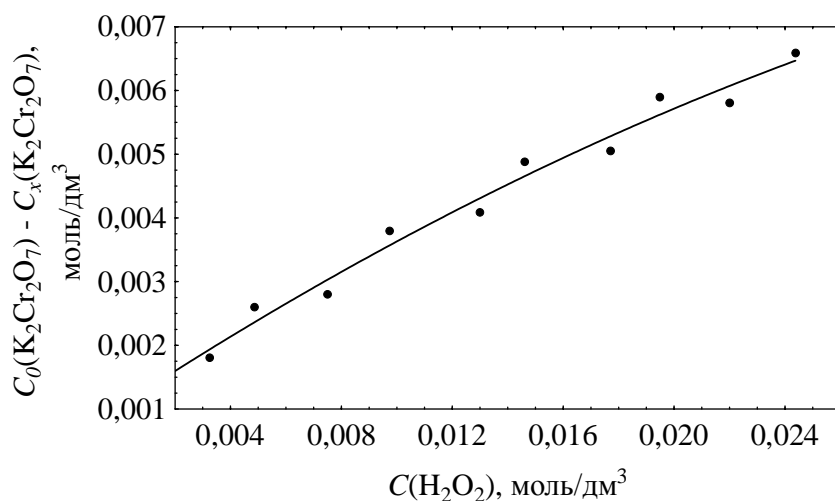


Рис. 2 – Зависимость убыли концентрации бихромата калия от концентрации пероксида водорода в анализируемом растворе

Вторая методика, которая использовалась для экспериментального сравнения, – разложение пероксида водорода на активированном угле. Для проведения эксперимента перед определением ХПК в плоскодонной колбе смешивали растворы формальдегида и пероксида водорода заданных концентраций, затем добавляли измельченный активированный уголь из расчета 1 г на 100 мл раствора. Полученную смесь нагревали до 50 °С и выдерживали при постоянном перемешивании магнитной мешалкой в течение 30 мин., после чего отфильтровывали и определяли значение ХПК. Для определения ХПК по предложенной нами методике в первую очередь, согласно вышеприведенной процедуре, была экспериментально определена концентрация формальдегида. Для определения поправки к полученным значениям ХПК был проведен дополнительный эксперимент, заключающийся в определении ХПК растворов сульфита натрия различной концентрации (рис. 3).

Ввиду того, что при распаде 1 моль гидроксиметансульфоната натрия образуется 1 моль сульфит-ионов, исправленные значения ХПК были получены путем вычитания поправки согласно рис. 3.

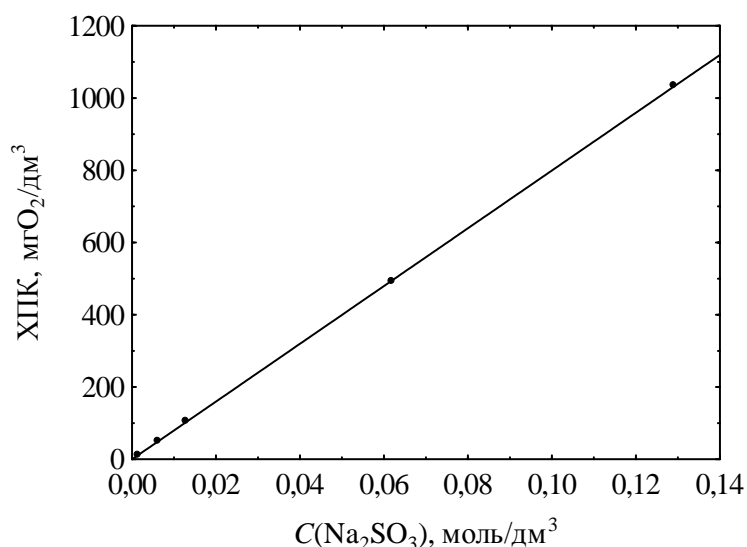


Рис. 3 – Зависимость ХПК растворов сульфита натрия от концентрации

Сравнения эффективности методик было произведено по относительным погрешностям для каждой методики, величины которых рассчитывали на основании значений ХПК контрольного раствора (не содержащего H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Таблица – Относительные погрешности использованных методик определения ХПК

$C(\text{H}_2\text{O}_2)$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C(\text{НСНО})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\delta(\text{ХПК})$ , регрессионный метод	$\delta(\text{ХПК})$ , разложение на активированном угле	$\delta(\text{ХПК})$ , предлагаемая методика
0,025	0,0125	-0,061	-0,083	0,026
0,02	0,01	0,049	-0,093	0,013
0,01	0,005	-0,062	-0,203	-0,025
0,005	0,0025	0,079	-0,255	0,053
0,0025	0,00125	0,048	-0,635	-0,047

Анализ данных таблицы позволяет заключить, что метод разложения на активированном угле является наименее эффективным, причем эффективность уменьшается со снижением концентрации формальдегида в растворе. По-видимому, это связано со значительной адсорбцией формальдегида на поверхности активированного угля, и со снижением концентрации формальдегида доля адсорбированного формальдегида возрастает. Регрессионный метод дает удовлетворительные результаты, но следует заметить, что для его использования необходимо иметь данные о концентрации пероксида водорода в растворе, которые затруднительно получить при анализе многокомпонентных систем вследствие возникновения мешающих определению побоч-

ных реакций. Для предлагаемой нами методики относительная погрешность определения не превышает 5 %.

**Выводы.** Определение ХПК сточных вод при совместном содержании формальдегида и пероксида водорода сопряжено со значительными трудностями. Рассмотренные методы устранения мешающего влияния пероксида водорода не являются достаточно эффективными в случае анализа формальдегидсодержащих сточных вод. Экспериментально показано, что разработанная нами методика позволяет со сравнительно высокой точностью определить концентрацию формальдегида и ХПК в таких водах. Это достигается благодаря сочетанию усовершенствованных методов определения формальдегида и связывания избыточного пероксида водорода при помощи сульфита натрия.

**Список литературы:** 1. *Kirk R.E.* Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology: in 21 vol., / *R.E. Kirk, D.F. Othmer.* – New York: John Wiley and Sons, 1981. – Vol. 11. – 1983. – 1002 p. 2. *Guimarães J.R.* Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes / [*J.R. Guimarães, C.R. Turato, M.G. Maniero et al.*] // *Journal of Environmental Management.* – 2012. – Vol. 107. – P. 96 – 101. 3. *Poyatos J.M.* Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art / [*J.M. Poyatos, M.M. Muñio, M.C. Almecija et al.*] // *Water, Air & Soil Pollution.* – 2010. – Vol. 205, № 1. – P. 187 – 204. 4. *Water quality – Determination of the chemical oxygen demand: ISO 6060:1989.* – [Implemented in 01.01.89]. – American National Standards Institute, 1989. – 24 p. 5. *Argent V.* The determination of chemical oxygen demand in waters and effluents / [*V. Argent, S. Devis, G. Harper et al.*]. – Environment Agency, 2007. – 66 p. 6. *Talinli I.* Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test / *I. Talinli, G.K. Anderson* // *Water Research.* – 1992. – Vol. 26, № 1. – P. 107 – 110. 7. *Zak S.* Problem of correction of the chemical oxygen demand values determined in wastewaters treated by methods with hydrogen peroxide / *S. Zak* // *Proceedings of ECOpole.* – 2008. – Vol. 2, № 2. – P.409 – 414. 8. *Wu T.* A New Method for Removal of Hydrogen Peroxide Interference in the Analysis of Chemical Oxygen Demand / *T. Wu, J.D. Englehardt* // *Environmental Science & Technology.* – 2012. – Vol. 46, № 4. – P. 2291 – 2298. 9. *Lee E.* Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advance oxidation of anaerobically digested livestock wastewater / [*E. Lee, H. Lee, Y.K. Kim et al.*] // *International Journal of Environmental Science and Technology.* – 2011. – Vol. 8, – P. 381 – 388. 10. *Kang Y.W.* Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test / *Y.W. Kang, M.-J. Cho, K.-Y. Hwang* // *Water Research.* – 1999. – Vol. 33, № 5. – P. 1247 – 1251. 11. *Liu W.* Optimal methods for quenching H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residuals prior to UFC testing / [*W. Liu, S.A. Andrews, M.I. Stefan et al.*] // *Water Research.* – 2003. – Vol. 37, № 15. – P. 3697 – 3703. 12. *Aguinaco A.* Decomposition of hydrogen peroxide in the presence of activated carbons with different characteristics / [*A. Aguinaco, J.P. Pocostales, J.F. García-Araya et al.*] // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* – 2011. – Vol. 86, № 4. – P. 595 – 600. 13. *Формалин технический. Технические условия: ГОСТ 1625–89.* – [Дата введения 01.01.89]. – М.: Издательство Стандартов, 1989. – 18 с. 14. *Sorensen P.E.* The Formaldehyde-Hydrogen Sulphite System in Alkaline Aqueous Solution. Kinetics, Mechanisms, and Equilibria / *P.E. Sorensen, V.S. Andersen* // *Acta Chemica Scandinavica.* – 1970. – Vol. 24, – P. 1301 – 1306. 15. *Wameck P.* The Formaldehyde-Sulfite Clock Reaction Revisited /

*P. Wameck* // Journal of Chemical Education – 1989. – Vol. 66, № 4. – P. 334 – 335. **16.** *Dasgupta P.* Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide without Tetrachloromercurate (II) and the Mechanism of the Schiff Reaction / *P. Dasgupta, K. DeCesare, J. Ullrey* // Analytical Chemistry. – 1980. – Vol. 52, – P. 1912 – 1922. **17.** *Kato J.* Time Measurement Visual Analysis of l-Cysteine Using the Autocatalytic Sodium Sulfite/Hydrogen Peroxide Reaction System and its Application to Length Detection – Flow Analysis / *J. Kato, C. Michihito, I. Shukuro* // Talanta. – 2009. – Vol. 79, – P. 1154 – 1160. **18.** *Wilkinson P.M.* The kinetics of uncatalyzed sodium sulfite oxidation / [*P.M. Wilkinson, B. Doldersum, P.H. Cramers et al.*] // Chemical Engineering Science. – 1993. – Vol. 48, № 5. – P. 933 – 941. **19.** *Linek V.* Chemical engineering use of catalyzed sulfite oxidation kinetics for the determination of mass transfer characteristics of gas – liquid contactors / *V. Linek, V. Vacek* // Chemical Engineering Science. – 1981. – Vol. 36, № 11. – P. 1747 – 1768.

*Поступила в редколлегию 22.04.13*

УДК 543.38

**Определение ХПК сточных вод, содержащих совместно формальдегид и пероксид водорода / Д.А.М. АЛЬАМИ, В.И. БУЛАВИН** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 14. – Бібліогр.: 19 назв.

Розроблено методику визначення хімічного споживання кисню стічних вод, що містять сумісно формальдегід та пероксид водню. Усунення впливу пероксиду водню, який заважає визначенню, досягається шляхом його хімічної нейтралізації надлишком сульфїту натрію з подальшим каталітичним окисненням останнього киснем повітря. Вибір концентрацій реагентів та ходу аналізу обґрунтовано кінетичними розрахунками.

**Ключові слова:** пероксид водню, стічні води, удосконалені процеси окиснення, формальдегід, хімічне споживання кисню.

The method of chemical oxygen demand determination of wastewaters containing formaldehyde and hydrogen peroxide is worked out. Elimination of interference of hydrogen peroxide is achieved by means of chemical neutralization with an abundance of sodium sulfite and further catalytic oxidation of the later by air oxygen. The choice of reactant concentrations and the determination procedure is proved by kinetic calculations.

**Keywords:** hydrogen peroxide, wastewaters, advanced oxidation processes, formaldehyde, chemical oxygen demand.