

КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРЕДЕЛЬНЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ.

А.Г. Бубнов, В.И. Гриневич, А.А. Гущин

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153460, г. Иваново, пр. Фр. Энгельса, 7. bub@icti.ivanovo.su*

В связи с увеличением антропогенного воздействия на водные объекты происходит их постоянное загрязнение и истощение. Как следствие, сохранение гидросферы является одной из основных экологических проблем современности. Очистку воды от органических загрязнителей можно осуществлять различными методами, причём все они обладают различными достоинствами и недостатками, имеют разнообразные ограничения, а также отличаются по своим экономическим показателям [1]. В частности, большая часть методов очистки не эффективна при малых концентрациях загрязняющих веществ. В таких случаях могут быть применены методы химии высоких энергий (плазмохимический, радиационный и т.д.) [2]. Однако это достаточно новые и малоизученные способы очистки, которые находятся на стадии разработки.

Многие известные методы являются неэффективными при очистке лишь из-за незнания механизмов и закономерностей протекания процессов. Поэтому главной целью представленной работы было выявление закономерностей процессов деструкции водных растворов предельных и ароматических углеводородов в электрических полях.

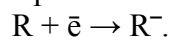
Эксперимент проводился на установке, основной частью которой являлась электрохимическая ячейка. Корпус ячейки был выполнен из фторопласта-2 и имел размеры 120×80×70 мм. Аноды были изготовлены из титана, катоды из алюминия.

Установка подключалась к источнику постоянного тока. Сила тока (I) в ячейке варьировалась от 0,089 мА до 0,45 мА, а напряжение - от 15 до 65 В. Расход воды изменялся в пределах 0,1-0,96 мл/с. Диапазон времен контакта (τ_k) обрабатываемой жидкости с электродами составлял 100 – 1000 с.

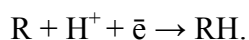
В качестве компонентов модельных растворов использовались октан, декан, толуол и смесь этих веществ.

Известно, что очистка сточных вод с помощью электролиза характеризуется потреблением большого количества энергии (при плотностях тока $\sim 100 - 400 \text{ А/м}^2$, время контакта – 180 с) и является эффективной только в присутствии электролита (наиболее часто применяются Cl^-) [3]. При таких условиях обработки эффективная степень очистки от органических соединений составляет от 70 до 95 %. Наши экспериментальные данные показали, что при обработке сточной воды, содержащей органические соединения, в установке для электролиза при отсутствии электролита, можно достичь высоких степеней очистки (до 99,5 %). При этом диапазон величин плотностей тока был в 10 раз меньше.

Как следует из данных рис. 1, важную роль в процессах электрохимического окисления органических соединений играют процессы сорбции, которые, вероятно, замедляют протекание деструктивных процессов, но повышают общую эффективность метода. Очевидно, что материалы, из которых были изготовлены электроды (титан, алюминий) и коммуникации (трубки из полиэтилена высокого давления), без подачи разности потенциалов на электроды очень эффективно сорбируют молекулы декана, октана и толуола, что согласуется с литературными данными [4]. Сорбированные на катоде молекулы органического вещества превращаются в органические анионы:

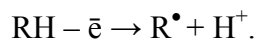


Возможно и одновременное участие в разряде иона водорода и молекулы органического вещества:



В качестве промежуточных продуктов могут образовываться свободные радикалы, которые влияют на повышение реакционной способности органических соединений.

В ряде случаев окисление может протекать по электронному механизму, т.е. органическое вещество, адсорбируясь на аноде, отдает электроны с одновременной или предшествующей дегидратацией:



Экспериментально было установлено, что при времени контакта равном 100 с, эффективность сорбционных процессов ($\alpha_{\text{сорб}}$) составила для $C_{\text{н}}(\text{октан}) = 0,1$ мг/л - 2,5 %, а при $\tau_{\text{к}} = 600$ с $\alpha_{\text{сорб}} = 14,1$ %. Для $C_{\text{н}}(\text{октан}) = 1,0$ мг/л, $\alpha_{\text{сорб}} = 1,7$ %. То есть, $\alpha_{\text{сорб}}$ имела тенденцию к уменьшению с ростом концентрации октана в растворе. Максимальная сорбция декана наблюдалась при следующих условиях: концентрация октана – 0.1 мг/л, время контакта – 720 с и составила 17,7 %. Сорбция толуола при таких же условиях составила 10,4 %.

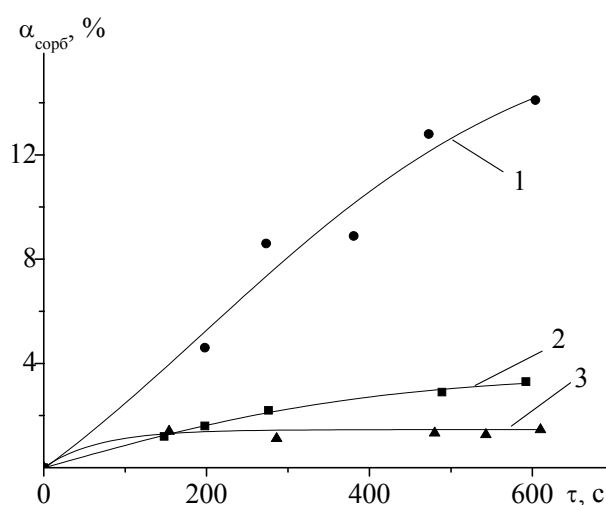


Рис. 1. Изменение эффективности сорбции в зависимости от начальной концентрации октана в модельном растворе.

- 1 – $C_{\text{н}}(\text{октана}) = 0,1$ мг/л;
- 2 – $C_{\text{н}}(\text{октана}) = 0,5$ мг/л;
- 3 – $C_{\text{н}}(\text{октана}) = 1,0$ мг/л.

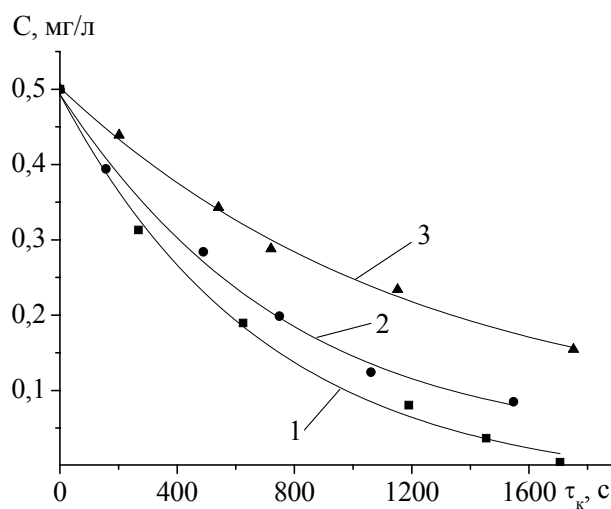


Рис. 2. Изменение концентрации органических соединений в зависимости от времени контакта ($I = 0,45$ мА, $C_{\text{н}} = 0,5$ мг/л).

- 1 – октан;
- 2 – декан;
- 3 – толуол.

Сравнивая степень превращения декана, октана, толуола и смеси этих углеводородов можно сказать, что хуже всех подвергается деструкции толуол (рис. 2). Это можно отнести не только к недостаткам исследуемого метода деструкции, но и к выбранной методике определения нефтепродуктов в воде, так как она основана на количественном определении CH_3 -, CH_2 - и CH -групп, а молекула толуола, как известно, содержит только одну CH_3 -группу. Это так же может быть вызвано тем, что взаимодействие активных частиц, образующихся в электрохимической ячейке (OH^- , OH^{\bullet} , H_2O_2 и O_2^{\bullet}), с линейными углеводородами протекает эффективнее, чем с ароматическими углеводородами [5].

Для химических реакций, протекающих в потоке жидкости в аппарате с гидродинамической структурой, соответствующей модели идеального вытеснения, время необходимое для достижения заданной степени превращения, полностью соответствует времени, определяемому при решении известных уравнений классической химической кинетики [6]. В условиях эксперимента величина критерия Рейнольдса составляла от 3,47 до 21,33, то есть менее 2320, что отвечает ламинарному режиму движения жидкости в ячейке. Следовательно, гидродинамические закономерности движения жидкости в исследуемой ячейке должны описываться типовыми моделями идеального вытеснения [3]. Кинетика

процессов деструкции в аппаратах идеального вытеснения, подчиняется законам классической химической кинетики при условии лимитирующей стадии собственно химической реакции, то есть при отсутствии диффузионных ограничений [7]. Поэтому, для определения эффективной константы скорости $k_{эф}$ и порядка реакции n по экспериментальным данным был использован графический вариант дифференциального метода с построением кинетической кривой, с обработкой результатов в координатах $\ln|\Delta c/\Delta t| - \ln(c)$

Рассчитанное таким образом значение величины эффективной константы скорости деструкции составляет $17 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ – для октана, $12 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ – для декана и $6,7 \cdot 10^{-4}$ – для толуола. Это подтверждает наши предположения о том, что декан и октан электрохимически окисляются по одному и тому же механизму, а толуол разлагается хуже.

Экспериментально установлено, что при обработке водных растворов линейных углеводородов нефти (на примере октана) в качестве основных продуктов, образующихся в жидкой и газовой фазах, являются одноосновные карбоновые кислоты (до 10 %), формальдегид (2 %) и растворенные в воде оксиды углерода (до 72 %) и $\text{CO}_{(газ)}$ (до 12 %).

Оценки эффективных констант, выполненные для основных продуктов разложения октана, позволяют предположить, что лимитирующей стадией их окислительной деструкции оказывается образование альдегидов (табл.). Поэтому, электрохимическую трансформацию линейных углеводородов можно представить в виде следующей общей схемы:



Соединение	$k, \text{ с}^{-1}$	Продукт	$k, \text{ с}^{-1}$
Декан	$12 \cdot 10^{-4}$	HCO_3^-	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Октан	$17 \cdot 10^{-4}$	Карбоновые кислоты	$8,9 \cdot 10^{-4}$
Толуол	$6,7 \cdot 10^{-4}$	Альдегиды	$2,6 \cdot 10^{-4}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. *Технологические процессы экологической безопасности/Основы энвайронменталистики/*: Учебник для студентов технических и технологических специальностей. 3-е изд., перераб. и доп. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800с.
2. Гриневиц В.И., Бубнов А.Г., Кувыкин Н.А., Костров В.В. // *Химия высоких энергий*. 1999. Т. 33. № 2. С. 142.
3. Краснобородько И.Г. *Деструктивная очистка сточных вод от красителей*. – Л.: Химия, 1988. – 192 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. *Введение в электрохимическую кинетику*. – М.: Высшая школа, 1983, - 400 с.
5. Сереп Д., Дьердь И., Родер М., Войларович Л. *Радиационная химия углеводородов*./ Под ред. Г. Фельдиака. – М.: Энергоатомиздат, 1985, - 304 с.
6. Кафаров В.В. *Принципы создания безотходных химических производств*. – М.: Химия, 1982, – 282с.
7. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. *Кинетика химических реакций*. – М.: Изд.-во МГУ. 1995, – 351с.