

Нго Куен Куи, Е. И. Григорьев, А. А. Петухов

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА ОЗОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ключевые слова: озон, рН, метилфенилкарбинол.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния концентрации метилфенилкарбинола (МФК), содержащегося в сточных водах нефтехимического производства, на показатель рН реакционной смеси. Показано, что при озонировании среда реакционной смеси изменяется со слабо-щелочной на кислую среду. В результате озонирования образуются органические кислоты, такие как бензойная и муравьиная кислоты. При содержании МФК в модельном растворе больше 0,0015 моль/л частный порядок по нему изменяется от первого до нулевого. В этих условиях при температуре до 28 °С в течение 15 мин наблюдается конверсия МФК до 33 %.

Keywords: ozone, pH, methylphenylcarbinol.

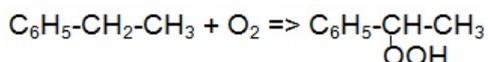
This paper presented the results of the experimental studies that are based on the influence of concentration of methylphenylcarbinol that is contained in wastewaters from petrochemical production on the pH of the reaction mixture. It is shown that in the ozonation, medium of the reaction mixture ranges from slightly alkaline to acidic one. As a result of the ozonation the organic acids, such as benzoic and formic acids, are formed. When methylphenylcarbinol concentration is higher than 0.0015 mol/l, a particular order on it varies from the first to the zero one. Under these conditions, a conversion of methylphenylcarbinol is observed up to 33% at a temperature up to 28 °C for 15 min.

Введение

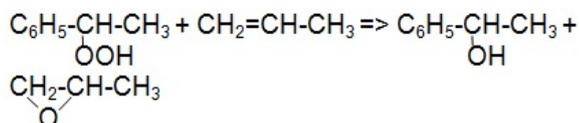
Нефтехимическая продукция широко используется в современной жизни в самых различных областях производства, в том числе стирол и окись пропилен имеют исключительно важное значение для производства различных полимеров, применяющих в различных отраслях промышленности [1-3].

Технологический процесс совместного производства стирола и оксида пропилен (СОП) состоит из следующих трех основных стадий [4]:

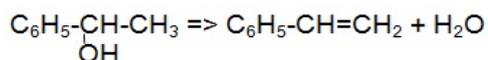
1 – Окисление этилбензола кислородом воздуха в гидропероксид этилбензола:



2 – Эпоксидирование пропилен гидропероксидом этилбензола с образованием пропиленоксида и метилфенилкарбинола:



3 – Дегидратация метилфенилкарбинола с образованием стирола:



Наряду с основными реакциями протекают побочные, при которых получают формальдегид (ФА), ацетальдегид, ацетон, ацетофенон (АЦФ), бензальдегид, бензойная (БК) и муравьиная (МК) кислоты.

Химзагрязненные стоки СОП характеризуются высокой нагрузкой по органике, при этом ХПК варьирует от 30 000 до 450 000 мг

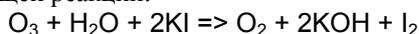
$\text{O}_2/\text{дм}^3$ и высокой щелочностью (рН колеблется от 12 до 13) [5]. Основными компонентами, содержащимися в этой сточной воде, являются трудноокисляемые соединения, такие как стирол, этилбензол (ЭБ), АЦФ, МФК и другие органические вещества. Устранение этих загрязнений из водных стоков нефтехимических производств становится актуальной задачей, т.к. практика показала, что стирол, ЭБ, АЦФ и МФК не устраняются обычными методами очистки сточных вод [6].

Целью настоящего исследования стало изучение влияние начального содержания МФК в водных растворах на степень очистки их методом озонирования.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили модельные растворы, приготовленные в лаборатории кафедры ТСК. Эксперименты по изучению влияния концентрации МФК на эффективность очистки воды озонированием были проведены при температуре 28 °С в барботажном реакторе окисления, оборудованным пористой стеклянной пластиной, для распыления подаваемой озono-кислородной смеси, термометром и пробоотборником. Верхняя часть реактора была выполнена в форме обеспечивающей надежной разрушение пены образующейся при барботаже озono-кислородной смеси. Для каждого опыта использовали 50 мл приготовленных растворов. Было проведено озонирование в течение 15 мин при концентрации озона 0.2 ммоль/л (10 мг/л) и расходе озono-кислородной смеси 200 ч⁻¹. рН реакционной смеси контролировали с помощью рН-метр-кондуктометра PP-20 Sartorius, электрод которого был погружен в жидкую фазу реактора. Модельные растворы для МФК приготовили по следующим концентрациям: 0.004%, 0.008%, 0.016%, 0.032% по

массе. В конце каждого опыта измеряли значения ХПК и снимали УФ-спектры реакционной смеси. Для разрушения озона, выходящего из реактора использовали 0.1 моль/л раствора KI с насыщенным раствором крахмала. Озон в этом случае разрушался, вытесняя йод из йодида калия по следующей реакции:



Для определения ХПК использовали рН-метр – иономер ЭКОТЕСТ-120. Данный прибор позволяет определять ХПК до 1500 мг $O_2/дм^3$. В случае, если ХПК анализируемой пробы превышает 1500 мг $O_2/дм^3$, ее необходимо разбавить в кратное число раз. В данном исследовании пробу разбавляли в 50 раз. В качестве реактивов использовали концентрированную серную кислоту H_2SO_4 «хч» по ГОСТ 4204; серебро сернокислое Ag_2SO_4 по ТУ 6-09-02-426-87; кислоту щавелевую двухводную $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ по ТУ 6-09-1519; калий двуххромовокислый $K_2Cr_2O_7$ по ГОСТ 4220; марганец (II) сернокислый 5-водный $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ по ГОСТ 435 и церий (IV) сернокислый 4-водный $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ по ТУ 6-09-03-380-74.

Обсуждение результатов

Нами проведено изучение реакции взаимодействия МФК с O_3 методом исследования кинетических закономерностей некаталитического озонирования при температуре 28°C

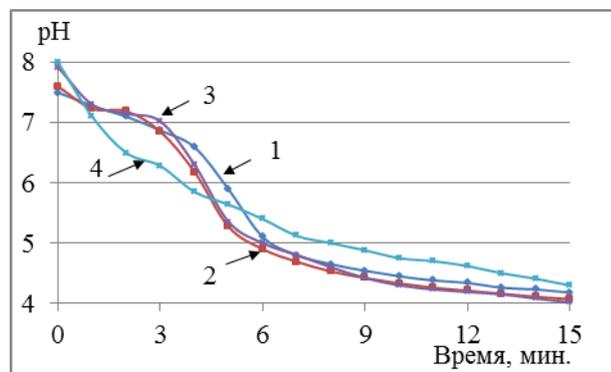


Рис. 1 - Зависимость pH реакционной смеси от концентрации МФК по времени озонирования. Температура 28°C, расход озono-кислородной смеси 200 ч⁻¹, содержание озона в озono-кислородной смеси 0.2 ммоль/л. Концентрация МФК: 1 – 0.00033 моль/л, 2 – 0.00066 моль/л, 3 – 0.00131 моль/л, 4 – 0.00262 моль/л

За ходом реакции следили по изменению величины pH среды, а именно по изменению величины ΔpH по ходу реакции. Результаты проведения такого изучения представлены на рис.1 и 2.

Как можно видеть из представленных данных все кинетические кривые имеют два общих участка, которые можно отнести к общим процессам, протекающим при разных дозировках МФК. А именно 1-характеризующий начальный период озонирования, 2-на котором не происходит изменение величины pH.

На рис.1 видно, что после озонирования реакционная смесь изменяется со слабо-щелочной на кислую среду. Это можно объяснить, что при озонировании органические соединения окисляются озонem и образуются кислоты. В литературе механизм превращений МФК в процессе озонирования представлен как на схеме 1 [4,7,8]:

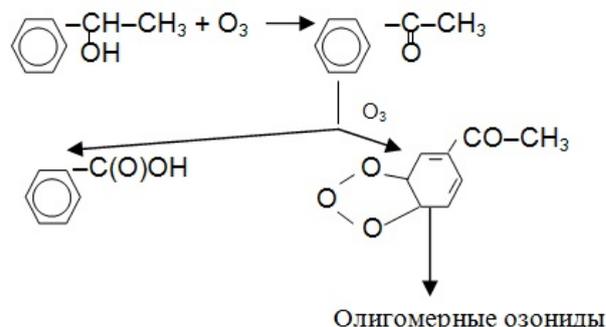


Схема 1 - Механизм превращений МФК в процессе озонирования

Необходимо отметить, что в начальный период озонирования скорость изменения величины pH характеризуется максимальной величиной. А зависимость начальной скорости изменения величины от дозировки МФК имеет сложный порядок. Как видно из результатов, представленных на рис.2 частный порядок по МФК изменяется от первого до нулевого.

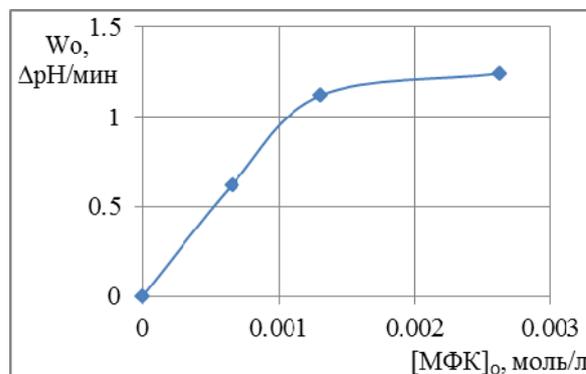
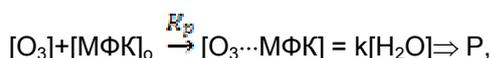


Рис. 2 - Зависимости начальной скорости изменения значения pH от концентрации МФК

Спрявление зависимости начальной скорости озонирования, от начальной концентрации МФК указывает на дробно-линейный характер наблюдаемой зависимости

$$W_o = \alpha [МФК]_o / \beta \pm \gamma [МФК]_o.$$

Такой вид наблюдаемой зависимости предполагает, что реакция протекает через предварительную стадию первоначального образования промежуточного комплекса предположительно озона с МФК



где K_p – константа равновесия образующего комплекса,
 k – константа распада, предположительно при участии воды, с образованием молекулярных продуктов,
 P – молекулярные продукты распада промежуточного комплекса.

На рис 3 представлены результаты обработки второй временной области кинетических кривых по экспериментальным данным рис.1., характеризующейся практически постоянным значением величины рН для каждой кинетической кривой.

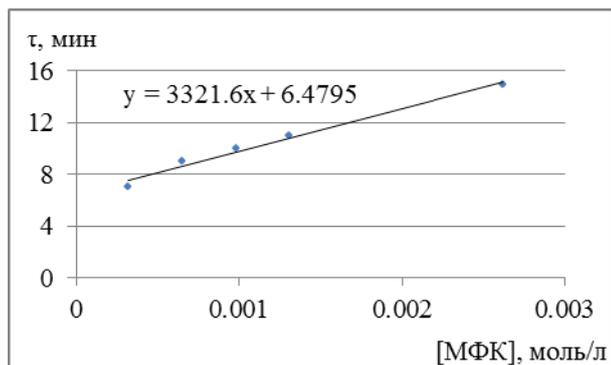


Рис. 3 - Зависимость времени постоянного значения рН от начальной концентрации МФК

Нами установлена зависимость этого периода от начальной концентрации МФК. Как видно из результатов, представленных на рис. 3, продолжительность периода постоянного значения рН прямо пропорционально начальной концентрации МФК и может быть представлена следующим выражением:

$$\tau = 3321.6 [\text{МФК}]_0 + 6.4795,$$

где τ – продолжительность периода, мин., $[\text{МФК}]_0$ – начальное содержание МФК в водном растворе, моль/л.

Наблюдаемый участок на кинетической кривой обусловлен, по нашему мнению, изменением в среде содержания веществ, участвующих в химическом превращении, и способствует протеканию одной какой-либо реакции по сравнению с реакциями других кинетических групп или типов [10].

Таким образом, процесс озонирования МФК по все вероятно происходит в два этапа и общая скорость превращения исходного компонента может быть представлена в виде

$$W_{\text{общ}} = W_1 + W_2.$$

Общая скорость $W_{\text{общ}}$ считывалась по уменьшения значения ХПК, представлена в табл. 1. А превращение МФК в этом процессе должна происходить по схеме:



Результаты озонирования водного раствора МФК представлены в табл. 1.

Таблица 1 - ХПК модельных растворов до и после озонирования

$[\text{МФК}]_0 \cdot 10^{-4}$, моль/л	3.3	6.6	9.8	13.1	26.2
X исх.	95	176	269	338	725
П конеч.	63.7	125	202	267	594.5
К К, %	33	29	25	21	18
$W_{\text{общ}} \cdot 10^{-4}$, моль / л.мин	0.05	0.1	0.12	0.14	0.24

Примечание: К – конверсия

Из данных представленных в табл. 1 видно, что степень изменения показателя значения ХПК (конверсия) при озонировании водных растворов уменьшается при повышении величины начальной концентрации МФК. При этом общая скорость превращений МФК увеличивается с повышением его содержания.

Полученные экспериментальные и расчетные данные позволяют нам представить схему происходящих процессов окисления МФК в водном растворе в следующем виде (схема 2):

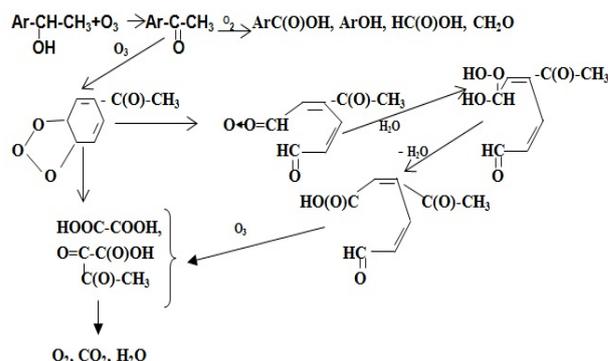


Схема 2 - Процесс окисления озонем МФК в растворе

Таким образом, на основании результатов проведенного нами исследования можно сделать вывод о высокой эффективности использования метода озонирования для очистки сточных вод, содержащих МФК. Показано, что при обработке водного раствора МФК озонем среда реакционной смеси изменяется со слабо-щелочной на кислую среду, что обусловлено образованием МК, БК, CO_2 и др. продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант Г21-94-12.

Литература

1. J.M. Susan, H.R. Simon, Environ. Sci. Technol, **28**, 4 (1994);

2. F. Shaukat, M. Mohammed, *Environmental Technology*, **12**, 2, 147-159 (1991);
3. N.O. Nilvebrant, M.B. Jansson, *STFI-PACKFORSK* (Stockholm, Sweden, December 2005). Stockholm, 2005, № 197, 53 p.;
4. С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков, *Озон и его реакции с органическими соединениями*. Наука, Москва, 1974, 364 с.;
5. Нго Куен Куи, Е.И. Григорьев, Е.А. Кияненко, Л.Р. Зайнуллина, А.А. Петухов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 7, 247-250 (2013);
6. Дао Линь Тхи Тху, Т.В. Григорьева, Р.М. Девятяров, Нго Куен Куи, О.И. Якушева, В.Н. Никонорова, О.Н. Ильинская, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 7, 158-161 (2013);
7. Э.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, И.П. Погорелова, ДВНЗ "ДонНТУ", Донецк, **18**, 198, 107-111 (2012);
8. И.Р. Таймасов, Р.З.Шайхутдинов, Р.И.Калимуллин, А.А.Петухов, А.П.Кирпичников, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 23, 61-63 (2012);
9. Л.А. Петухова. дисс. канд. техн. наук, КНИТУ, Казань, 2011, 140 с.;
10. Ж.Юнгерс, Л.Сажюсю *Кинетические методы исследования химических процессов*. Химия, Л.О 1972, 424 с.

© **Нго Куен Куи** – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, quyenkazan@gmail.com; **Е. И. Григорьев** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, grigoriev@kstu.ru; **А. А. Петухов** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, Petukhov-AA@yandex.ru.