

О МЕХАНИЗМЕ ОЗОННОЙ ОБРАБОТКИ
ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ ВОД

Ш.Ш.АЛЕКБЕРОВ

Бакинский Государственный Университет

В проведенных нами ранних работах [11-14], при квантовохимических расчетах фенола, озона и озонида фенола предполагалось, что озонирование фенола происходит по схемам озонирования бензола и о-ксилола. В данной работе описаны начальные стадии соответствующих реакций, откуда видно, что одной молекуле фенола соответствуют три молекулы озона, разрушающие двойные связи (π -система) молекулы фенола. В результате реакции образуется щавелевая кислота, класс опасности которой намного ниже класса опасности фенола. Малые расхождения теоретических и экспериментальных результатов объясняются зависимостью энергии активации от температуры и изменением поверхностного натяжения озонированной воды.

В настоящее время, когда вероятность экологической катастрофы увеличивается, в технологии водоподготовки большое значение имеет очистка от разного рода загрязнителей как природных вод, так и воды, используемой для бытовых, хозяйственных и промышленных нужд. Известно, что одним из таких загрязнителей воды и воздуха, представляющим большую опасность для здоровья человека и окружающей среды, является класс веществ, в которую входят фенолы и их производные [1]. Загрязнение фенолами может происходить как за счет природных, так и искусственных, в основном промышленных, источников. Источниками загрязнения в природных водах являются гниющие растительные и животные остатки (содержание фенолов в водоемах может достигать 0,03 мг/л [2]), грунтовые воды (среднее содержание фенолов 1,1 мг/л), артезианские воды (среднее содержание фенолов 1,2 мг/л), подземные воды нефтегазовых месторождений (среднее содержание 0,6 – 3,0 мг/л) [3]. Особое внимание требуют промышленные источники, в сточных водах которых содержится большое количество фенолов (в стоках коксохимических заводов содержание фенолов достигает 270 мг/л, шпалопропиточных заводов – 6,9-16,1 мг/л [4], в стоках нефтеперерабатывающих заводов – 0,2-20 мг/л, предприятий термической переработки топлива – от 500 до 1500 мг/л, [5] или до 12 г/л [6], в стоках красnodубного производства до 5 г/л [6]). В таблице 1 приводится количество фенолов в подземных водах нефтегазоносных территорий Азербайджанской Республики [7].

ПДК для фенола составляет 0,001 мг/л, а фенольный индекс – 0,25 мг/л, из чего становится ясно насколько важна очистка загрязненных вод от фенолов [8].

Фенолы – ароматические соединения, в которых гидроксильная группа замещает водородный атом бензольного кольца. По количеству гидроксильных групп фенолы разделяются на одноатомные, двухатомные и шестиатомные (для

бензола). Некоторые физические и химические свойства нафтолов, фенантролов и других многоядерных ароматических соединений соответствуют фенолам и поэтому их называют многоядерными фенолами [9].

Таблица 1

**Количество фенолов в подземных водах нефтегазоносных территорий
Азербайджанской Республики**

Площадь	Фенолы, мг/л	
	летучие	нелетучие
Карадаг	13,77	0,5
Лок-Батан	2,53	3,37
Ясамальская Долина	7,31	15,69

Смесь фенолов более токсична чем собственно фенол, и обладает синергическим эффектом [5], а продукты глубокого окисления фенолов озоном практически нетоксичны и некумулятивны [10].

При комнатной температуре все вещества, входящие в класс фенолов, кроме собственно фенола, слишком мало растворимы в воде. Растворимость фенола в воде в интервале температуры 0 – 65 °С приближенно можно вычислить по формуле:

$$\ln N = 0.375 \lg (66-t) + 1,15$$

где N – мольная доля растворенного вещества, t – температура (°С) [9].

Поскольку на сегодняшний день одним из самых эффективных методов обеззараживания считается озонирование, с целью изучения методов очистки загрязненных вод, а также для сопоставления с теоретическими расчетами нами проводились исследования по озонированию водных растворов фенола (C_6H_5OH).

Для упрощения происходящих процессов, эксперименты производились, в основном, с дистиллированной водой.

В предыдущих работах нами проведены квантовохимические расчеты фенола [11], озона [12], озонида фенола [13,14]. Предполагалось, что озонирование фенола происходит по схемам озонирования бензола и о-ксилола, и была приведена схема начальной стадии соответствующей реакции (см. Рис. 1.).

Как видно из схемы реакции (Рис. 1.), одной молекуле фенола соответствуют три молекулы озона, разрушающие двойные связи (π -система) молекулы фенола. В результате реакции образуется щавелевая кислота, класс опасности которой намного ниже класса опасности фенола [15]. К тому же, щавелевая кислота способна окисляться до CO_2 и воды [16, 17].

Для проверки предположения о том, что на каждую молекулу фенола приходится три молекулы озона, был поставлен эксперимент, в котором специально использовался раствор с высокой концентрацией фенола и низкой концентрацией озона в озono-воздушной смеси, что исключает влияние других реакций. Все реакции проводились барботированием водных растворов фенола. Нами исследован процесс барботирования воды озono-воздушной смесью [18].

Теоретические расчеты показывают, что для расщепления 94 мг фенола необходимо 144 мг озона, т.е. отношение количества расходуемого озона к количеству разлагаемого фенола составляет 1,5319.

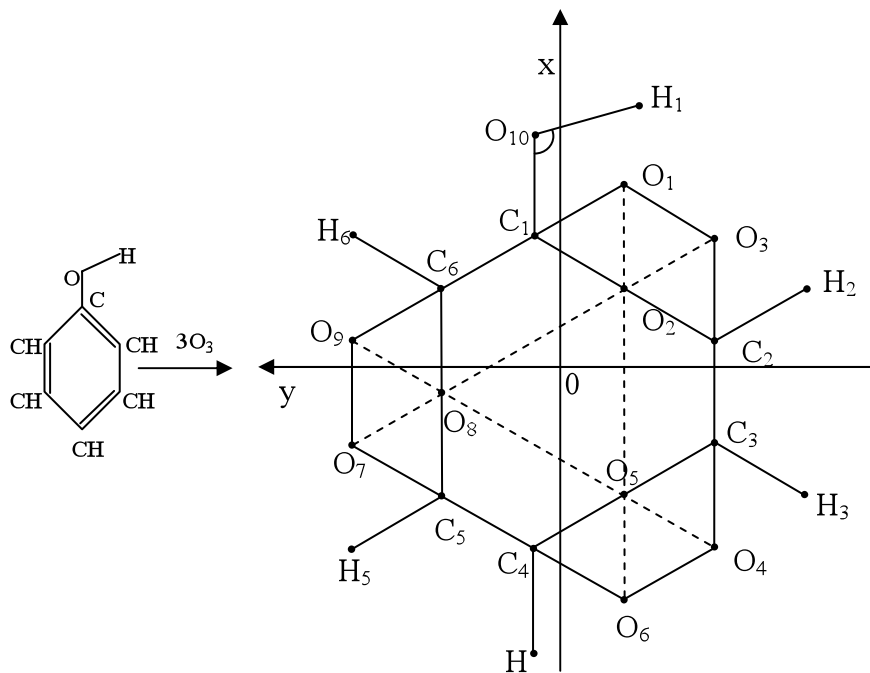


Рис.1.

Таблица 2

t,(мин)	0	3	6	9	12
C _{фенол} ,(мг/л)	227,5	216	204,8	193,8	182,9

Как видно из таблицы 2 и рисунка 2 в наших опытах в течение первых трех минут разлагается 11,5 мг фенола, и для этого понадобилось 18 мг озона, при этом отношение количества расходуемого озона к количеству разлагаемого фенола равно 1,5652, что отличается от теоретического значения на 2,17%. На шестой и девятой минутах эти соотношения составили соответственно 1,6071 и 1,6364, что отличается от теоретического расчета на 4,91% и 6,82%, соответственно.

В таблицах 3 – 6 и, соответственно, на рисунках 3 – 6 приведены результаты экспериментов по озонированию водных растворов фенола при разных концентрациях озono-воздушной смеси с разными концентрациями озона. Результаты качественно хорошо согласуются с теорией, т.е. все кривые имеют экспоненциальный характер.

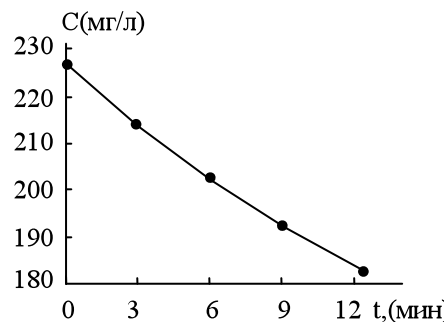


Рис.2. Зависимость концентрации фенола от времени озонирования. Концентрация O₃ в озono-воздушной смеси 0,6 мг/л. T=32 °C. Q_{озон+воздух}=10л/мин

Таблица 3

t,(мин)	$C_{\text{фенол}}$ (мг/л) Кривая (а)	$C_{\text{фенол}}$ (мг/л) Кривая (б)	t,(мин)	$C_{\text{фенол}}$ (мг/л) Кривая (а)	$C_{\text{фенол}}$ (мг/л) Кривая (б)
0	45,5	45,5	45	1,2544	0,01568
5	34,296	32,928	50	0,6272	0,000314
10	27,2832	22,8928	55	0,3136	0
15	21,0112	15,68	60	0,1568	0
20	15,68	10,0352	65	0,09408	0
25	10,6624	6,272	70	0,04704	0
30	7,2128	3,136	75	0,003136	0
35	4,3904	1,568	80	0,001254	0
40	2,5088	0,3136	85	0	0

Как видно из табл.3 и рис.3, с увеличением концентрации озона в озono-воздушной смеси увеличивается скорость разложения фенола в водном растворе. Кривая, соответствующая большей концентрации озона в озono-воздушной смеси проходит немного ниже кривой, соответствующей низкой концентрации, так как увеличение концентрации озона в озono-воздушной смеси уменьшает время процесса озонирования.

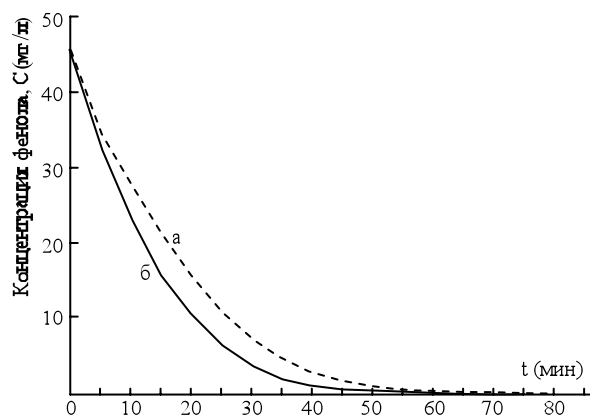


Рис.3. Зависимость концентрации фенола от времени озонирования. Концентрация озона в озono-воздушной смеси (а) 0,4 мг/л, (б) 0,45 мг/л. $T=32^{\circ}\text{C}$. $Q_{\text{озон+воздух}}=10$ л/мин.

Таблица 4

t,(мин)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$C_{\text{фенол}}$ (мг/л)	7,4	5,2	3,3	2	1,4	1	0,47	0,55	0,34	0,2	0,06	0

В таблице 6 и на рисунке 6 кроме зависимости разложения фенола от времени, также показана зависимость изменения рН водного раствора фенола. Как сказано выше, с разложением фенола в растворе уменьшается концентрация фенола, вместо этого увеличивается концентрация щавелевой кислоты и в растворе получается кислая среда.

В таблице 7 и на рисунке 7 приведены значения остаточной

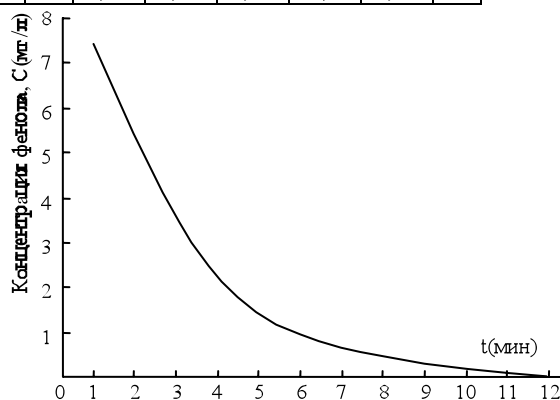


Рис.4. Зависимость концентрации фенола от времени озонирования. Концентрация озона в озono-воздушной смеси 5 мг/л. $T=32^{\circ}\text{C}$. Исходная концентрация фенола $C=12$ мг/л. $Q_{\text{озон+воздух}}=3$ л/мин.

концентрации фенола при 10-минутном озонировании озono-воздушной смесью с разными концентрациями озона. При 10-минутном озонировании водного раствора фенола с концентрацией 12 мг/л озono-воздушной смесью с концентрацией озона 10 мг/л, можно подавлять концентрацию фенола в воде до нормы ПДК для питьевой воды.

Таблица 5

t, (МИН)	2	4	6	8	10	12	14
C _{фенол} (МГ/Л)	0,15	0,05	0,02	0,008	0,004	0,002	0,001

Таблица 6

t, (МИН)	2	4	6	8	10	12
C _{фенол} (МГ/Л)	2	0,25	0,04	0,007	0,002	0,0003
pH	4,2	3,9	3,65	3,4	3,2	3,1

Таблица 7

C _{озон} , (МГ/Л)	0,36	0,5	3	5	7	10
C _{фенол} , МГ/Л)	1,35	0,7	0,15	0,02	0,005	0,001

Как видно, из таблицы 8 и рисунка 8, на скорость разложения фенола также влияет скорость подачи озono-воздушной смеси с постоянной концентрацией.

Ясно, что теоретическая зависимость должна быть линейной, но при больших скоростях расхода озono-воздушной смеси молекулы озона, не вступая в реакцию с молекулами фенола, уходят из барботажной камеры, что приводит к потере озона и по этой причине график этой зависимости искривляется. В этом случае на процесс сильно влияют время контакта, направление, скорость и метод подачи озono-воздушной смеси, размеры пузырьков озono-воздушной смеси в воде и т.д. [18].

Таблица 8.

Q _{озон+воздух} (Л/МИН)	3	4,5	6	10
C _{фенол} , (МГ/Л)	0,05	0,028	0,016	0,007

Исследованы также скорости разложения

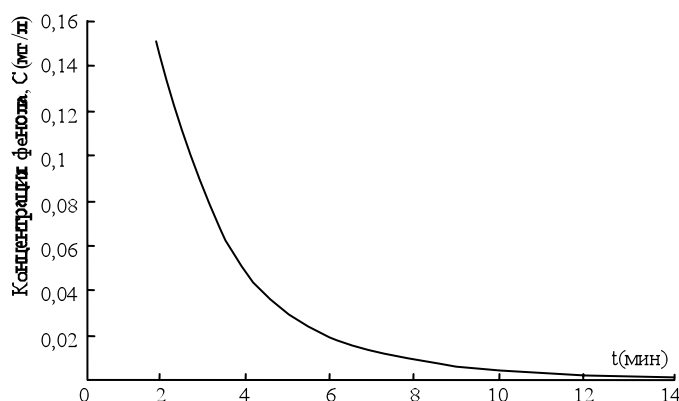


Рис.5. Зависимость концентрации фенола от времени озонирования. Концентрация озона в озono-воздушной смеси 5 мг/л. T=32°C. Исходная концентрация фенола C=0,6мг/л. Q_{озон+воздух}=0,3л/мин.

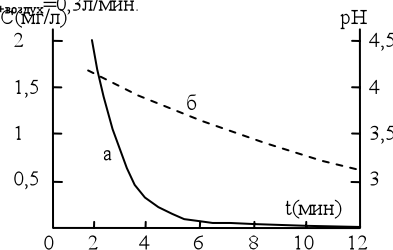


Рис.6. (а) Зависимость концентрации фенола от времени озонирования. Концентрация озона в озono-воздушной смеси 10 мг/л. T=32°C. Исходная концентрация фенола C=20 мг/л. (б) Зависимость pH раствора от времени при озонировании. Исход pH=6,35. Q_{озон+воздух}=6 л/мин.

фенола в интервале температур 0 – 65 °С относительно скорости при 0 °С.

Кроме того, теоретическим путем вычислены для разных температур константы скорости химической реакции относительно скорости реакции при 0 °С. Результаты экспериментов и теоретических расчетов приведены в таблице 9 и на рисунке 9.

Для этого предполагалось, что константа скорости химической реакции меняется с температурой согласно уравнению Аррениуса[19], т.е.

$$k = C e^{-E/RT}$$

Для того же интервала температуры: При температуре T_1

$$k_1 = C e^{-E/RT_1}$$

При температуре T_2

$$k_2 = C e^{-E/RT_2}$$

Отношение констант скоростей химической реакции при разных температурах:

$$n = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C e^{-E/RT_2}}{C e^{-E/RT_1}} = e^{\frac{E}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}} \quad (1)$$

В бимолекулярных реакциях для фенола E имеет значения от 11000 кал/моль до 14000 кал/моль [19]. Если принять, что среднее значение энергии активации фенола $E=12500$ кал/моль и $R=8.31$ Дж/(моль·К), то для выражения (1) получаем значения от 1 до 2,8.

Расхождение теоретических и экспериментальных результатов объясняется, в первом приближении, зависимостью энергии активации от температуры и изменением поверхностного натяжения озонированной воды [20]. С увеличением температуры раствора также изменяются некоторые физические параметры раствора.

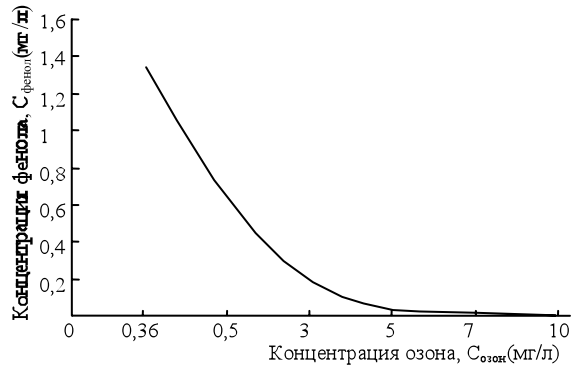


Рис.7. Зависимость концентрации фенола в воде от концентрации озона в озono-воздушной смеси. $T=20^{\circ}C$. Исходная концентрация фенола $C=12$ мг/л. Время контакта $t=10$ мин. $Q_{озон+воздух}=6$ л/мин.

0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0

0,5
Скорость подачи озono-воздушной смеси, л/мин

Рис.8. Зависимость концентрации фенола в воде от скорости подачи озono-воздушной смеси. Время

Таблица 9

T, (K)	n ₂	n ₂	T, (K)	n ₂	n ₂
273	1	0,85	308	1,87	1,42
278	1,104	0,88	313	2,022	1,6
283	1,215	0,9	318	2,181	1,83
288	1,332	0,95	323	2,347	2,1
293	1,457	1,02	328	2,519	2,4
298	1,588	1,11	333	2,699	2,65
303	1,726	1,25	338	2,885	2,9

Как видно из рис.6, в процессе озонирования pH раствора уменьшается, что в свою очередь существенно влияет на скорость реакции.

Результаты, полученные в работе, несомненно будут полезными при определении энергозатрат для водоподготовки в больших объемах.

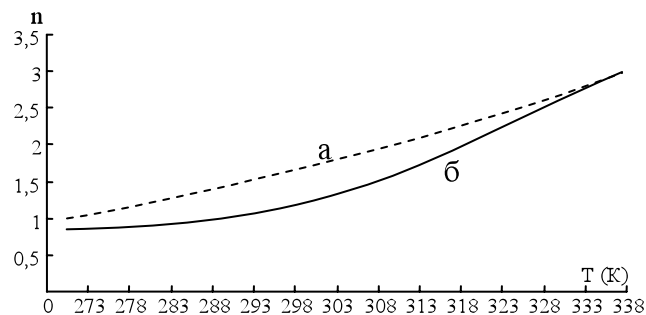


Рис.9. Зависимости относительной скорости разложения фенола от температуры при озонировании.
а) теоретическая, б) экспериментальная

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко М.А., Таран П.Н., Гончарук В.В. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. Ленинград, Химия, 1989, 184с.
2. Шевченко М.А. Физико-химическое обоснование процессов обесцвечивания и дезодорации воды. Киев, Наукова думка, 1973, 152с.
3. Швец В.М. Содержание и распределение органических веществ в подземных водах. Докл. АН СССР. Сер. Геохимия, 1971, 201, №2, с. 453-455.
4. Шевченко М.А., Лизунов В.В. Технология обработки воды. Киев, Будівельник, 1980, 116с.
5. Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В. Окислители в технологии водообработки. Киев, Наукова думка, 1979, 177с.
6. Шевченко М.А. Органические вещества в природной воде и методы их удаления. Киев, Наукова думка, 1966, 204с.
7. Справочник по геологии нефти и газа. Под ред. Еременко Н.А. М., Недра, 1984, 480с.
8. Санитарные правила и нормы. СанПиН. 2.1.4.559-96. М., Информационное изд. Госкомсанэпиднадзор России, 1996, 111с.
9. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М., Химия, 1974, 376с.
10. Врочинский К.К., Рак Л.Б., Шевченко М.А., Таран П.Н. Гигиеническая оценка эффективности удаления пестицидов – производных мочевины в процессе водоподготовки. Гигиена и санитария, 1978, №5, с.106 – 107.
11. Мурсалов Т.М., Мамедов Н.А., Алекберов Ш.Ш. Расчет электронной структуры молекулы фенола. Проблемы энергетики. №2, Баку, 2004, с.22-25.
12. Mursalov T.M., Mamedov N.A., Pashaev F.H., Alekberov Sh.Sh. The quantum-chemical calculation of molecules ozone, phenol and ozonid of phenol. "Energy, Ecology, Economy" Congress 1-3 June, Baku, 2005, p.568-571.
13. Mursalov T.M., Mamedov N.A., Pashaev F.H., Alekberov Sh.Sh. Quantum-mechanical

- calculation of molecule ozonid of phenol. "2-nd International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering", 6-8 September 2004, Tabriz-Iran, p.421-423.
14. Мурсалов Т.М., Мамедов Н.А., Пашаев Ф.Г., Алекберов Ш.Ш. О квантовохимическом изучении реакции озонирования фенола. Проблемы энергетики. №4, Баку, 2004, с.14-17.
 15. Технические указания по применению озона для обработки природных вод. Киев, 1976, 76с.
 16. Некрасов Б.В. Основы общей химии. т.1, Москва, Химия, 1973.656с.
 17. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М, АН СССР, 1962, 312с.
 18. Alieva D.N., Naumova N.N., Mamedov N.A., Davudov B.B., Alekberov Sh.Sh. Using of ozone in systems preparations of Water-2. "Energy, Ecology, Economy" Congress, 1-3 June, Baku, 2005, p.610-612.
 19. Под ред. чл.-корр. АН СССР проф. Герасимов Я.И. Курс физической химии, т.П, М., Химия, 1973, 624с.
 20. Mamedov N.A., Garibov G.I., Alekperov Sh.Sh. Super tension of biologically active water for using in soil-plant systems. 18th World Congress of Soil Science (July 9-15, 2006), Philadelphia, Pennsylvania, USA, 137: 2.1B.

ФЕНОЛЛУ СУЛАРЫН ОЗОНЛА ЕМАЛЫНЫН МЕХАНИЗМИ

Ш. Ш. ЯЛЯКБЯРОВ

ХЦЛАСЯ

Фенол, озон в я фенол озонидин т яряфимиздян апарылан квант-кимйяви шесабламалары заманы гябул етмишдик ки, фенолун озонлашмасы бензол в я о-ксилолун озонлашмасы схеми цзя эетдийиндян уйьун реаксийанын башланьгь мярщяляси эюстярилмишдир. Нятигядя фенол молекулунун икигат рабитялярини (π -системи) гырмаг ццц щяр бир фенол молекулуна цц озон молекулу уйьун эялир. Реаксийа нятигясиндя тящлцкялилик дярягяси фенолункундан аз олан оксалат (гузугулааы) туршусу алыныр. Нязяри в я тягьрцби нятигялярин чох да олмайан сцрщмяси активляшмя енержисинин температур асылылыбы в я озонлашмыш суйун сятши эярилмясинин дяйишмяси иля изаш олунур.

ABOUT OF MECHANISM OF TREATMENT PHENOL CONTAINING WATERS

Sh.Sh.ALEKBEROV

SUMMARY

Leaded by us earlier quantumchemical calculations of phenol, ozone and ozonide of phenol supposed, that ozonation of phenol occurs by schemes of ozonization of benzene and o-ksilol where have been described initial stages of corresponding reactions. Whence it was visible, that to one molecule of phenol there correspond three molecules of ozone destroying double bond (π -system) molecules of phenol. As a result of reaction the formed oxalic acid, which class of danger much more below a class of danger of phenol. Small divergences of theoretical and experimental results explaining by dependence of energy of activation from temperature and change of a superficial tension of the ozonized water.