

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ (БЕНЗИНОВ) ОЗОНОМ В ОРГАНИЗОВАННОМ ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ ПОЧВЫ

А.В. Кобзарь, д.х.н., проф. В.Д. Калугин

В статье приведены результаты теоретических и практических исследований химической реакции между озоном и бензином на дисперсном носителе. Сделан вывод о возможности применения озона для очистки почв от ее загрязняющих компонент – нефтепродуктов.

Постановка проблемы. В процессе повседневного взаимодействия человека с окружающей средой происходит загрязнение составляющих ее элементов, причем с усилением техногенной деятельности число загрязнителей постоянно возрастает.

Одно из приоритетных мест среди загрязняющих почву компонент занимают горюче-смазочные материалы. Масштабы использования нефти и нефтепродуктов велики, поскольку ежегодно на 8% увеличивается спрос на нефтепродукты. При добыче, транспортировке, переработке и использовании нефти и нефтепродуктов теряется около 50 млн. тонн в год [1]. Такие явления в гигантских масштабах наблюдаются в нефтедобывающих регионах, а также в большинстве мест, где расположены нефтеперерабатывающие заводы и хранилища горюче-смазочных материалов [2]. Поэтому очистка загрязненных земель от нефтепродуктов приобретает особую актуальность.

Анализ литературы. В последнее время проводятся интенсивные исследования в области биологических способов очистки и рекультивации земель *in situ*: использование интродуцированных в почву микроорганизмов, активация нативной углеводородокисляющей микрофлоры почв. Именно в эту область исследований направлены значительные теоретические и практические усилия, а также финансовые ресурсы [2].

Не умаляя достоинств, присущих при практической реализации данного метода, остановимся на проблемах, не решенных для полномасштабного его применения. Все способы очистки, основанные на применении специальных микроорганизмов или биопрепаратов, характеризуются большой продолжительностью процессов. Однако временной фактор является определяющим только в процессах, сопутствующих загряз-

нению почв нефтепродуктами, таких, как миграция нефтепродуктов по почвенному профилю вплоть до грунтовых вод; инфильтрация из грунтов вод в почвы, не подверженные первичному загрязнению; транслокация и другие [3]. Не следует забывать, что штаммы микроорганизмов, предназначенные для утилизации углеводов и восстановления почв, весьма чувствительны к погодным факторам: температуре, влажности. Отсюда возникает погодно-климатическая зависимость. Возможно проведение биоочистки *ex situ*, но тогда в силу большой продолжительности очистки возникают огромные технологические проблемы и потребность в значительных производственных площадях.

Практическая реализация биологического метода очистки происходит в результате протекания окислительно-восстановительных реакций, одним из продуктов которых являются органические кислоты [4]. Усиление аэрации почвы различными путями рассматривается как возможный способ повышения эффективности очистки и существенного сокращения времени, необходимого для ее проведения.

Для устранения вышеперечисленных недостатков предлагается:

1. Очистку проводить с выемкой загрязненной почвы (*ex situ*).
2. В качестве окислителя (деструктора) углеводов, входящих в состав нефтепродуктов, использовать озон.

Озон характеризуется высоким окислительным потенциалом, его окислительная способность превосходит многие другие окислители (кислород, соли хромовых кислот, перекись водорода и др.), что позволяет проводить процессы окисления в более мягких условиях с большей селективностью и минимальными отходами [5].

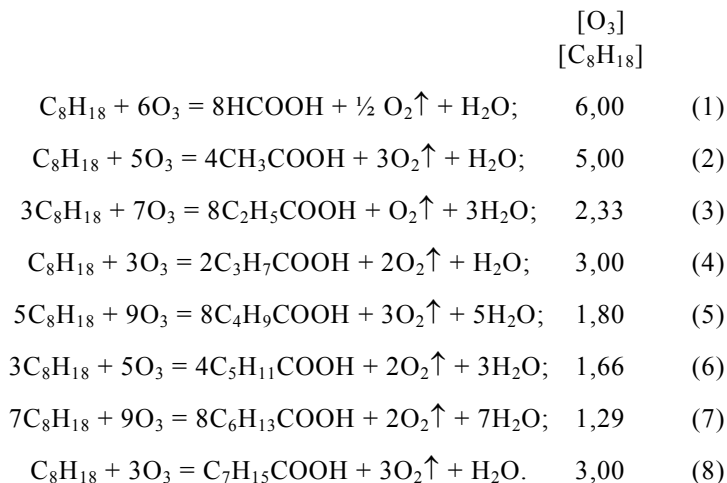
Идея деструкции нефтепродуктов озоном состоит в окислении углеводов, входящих в состав нефтепродуктов. При этом озон разрушает углеродный каркас углеводорода, в результате чего образуются органические вещества с меньшей молекулярной массой.

По причине отсутствия надежных критериев оценки загрязнения почв нефтепродуктами был использован критерий сравнения (% по массе) нефтепродукта в почве до и после обработки. В качестве нефтепродукта-загрязнителя выбран бензин в силу его большой фитотоксичности и высокой скорости распространения по почвенному профилю [2].

Бензин, как и все нефтепродукты, имеет сложный химический состав и в основном ($\approx 99\%$) является смесью различных групп углеводов (предельных, непредельных, ациклических и циклических) [6]. Анализируя протекание химической реакции озона с каждой из составляющих бензин групп углеводов, можно сделать вывод о целесообразности применения озона для очистки почв от нефтепродуктов.

Цель статьи. Проведение теоретических и экспериментальных исследований на предмет возможности применения озона для очистки почв от загрязняющих компонент-нефтепродуктов.

Раздел 1. Теоретические исследования. Химические реакции озона с различными группами углеводов были достаточно подробно ранее рассмотрены С.Д. Разумовским с сотрудниками [7, 8]. Обобщая результаты спектральных исследований этих авторов, необходимо отметить следующее. Реакции окисления алканов и алкенов проходят с промежуточным образованием радикалов, т.е. по радикальному механизму. Основными продуктами реакции являются карбоновые кислоты и алкильный радикал, вследствие распада пероксирадикала. С учетом химической стабильности конечных продуктов окисления, эти реакции можно записать (на примере окисления н-октана – до кислоты, O_2 и H_2O) следующим образом:



По-видимому, процесс окисления н-октана до низкомолекулярных кислот реально протекает лишь до окислов при значении количества углерода в радикале, равном 7. В этом случае процесс должен быть энергетически облегчен, поскольку С-цепочка делится приблизительно на две части, т.е. в случае образования кислот $C_2H_5COOH \div C_5H_{11}COOH$. Поскольку, как в случае реакций (1) – (2), так и в случае реакции (8) значения соотношения $[O_3] / [C_8H_{18}]$, определяющего (в обратной зависимости) возможность протекания процесса, весьма велики, то выход этих реакций должен быть малым, поскольку процесс по O_3 оказывается весьма затратным вследствие необходимости реализации его, т.е. деструкции молекул углеводов буквально по каждой связи С–С в мо-

лекуле C_8H_{18} (или C_8H_{16}). Вполне вероятно, потому что определенная часть C_8H_{18} может дальше в «мягких условиях» окисляться до высокомолекулярных кислот.

Известно, например, что [1, 8] окисление озоном нафтенов приводит к распаду колец, в дальнейшем реакция протекает по схеме, аналогичной реакции окисления алканов. Бензол, толуол, ксилол окисляются озоном до ароматических озонидов, которые в дальнейшем распадаются с образованием ряда кислот. Таким образом, основным продуктом реакции окисления бензина озоном оказывается смесь различных карбоновых кислот.

Для определения состава и процентного содержания кислот была использована методика, предложенная С.Д. Разумовским [7, 8]. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав смеси кислот при окислении бензина озоном

Длина углеродной цепочки радикала кислоты	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	Прочие (высокомолекулярные кислоты)
Относительная концентрация кислот в процентах (%)	–	3,0	14,2	31,5	28,0	14,0	5,0	1,3	3,0
Мольное затратное отношение $[O_3] / [C_8H_{18}]$	6,0	5,0	2,33	3,0	(1,80)	(1,66)	(1,29)	(3,00)	(1,0 – 0,78)

Как видно из табл. 1, ряд продуктов окисления (кислот) представлен преимущественно низкомолекулярными кислотами, растворимыми в воде. Относительные содержания в продуктах окисления кислот с различным C_x в радикале подтверждают высказанные нами представления о возможных преимущественных направлениях окисления по (3) – (6). Из этих данных следует также заключение, что при очистке почв от бензина при помощи озона продукты реакции окисления могут быть удалены путем промывки почв водой.

Для оптимального протекания любой химической реакции необходимо максимально возможное взаимодействие реагентов. В нашем случае, когда бензин находится в порах почвы и на поверхности ее частиц, речь идет об организации эффективного взаимодействия реагентов на границе двух фаз (твердая – почва, газовая – озон). Принимая во внимание этот факт, а также то, что смесь озона с органическими соединениями может быть взрывоопасной, предлагаем проводить окисление бензина в аппарате с организованным псевдооживленным слоем. Это позволяет обеспечить наиболее полное взаимодействие двух фаз [9] и проводить реакцию даже в области взрывоопасных концентраций [10].

Раздел 2. Экспериментальные исследования. В эксперименте использовали подзолистую почву. Смешанные пробы почв отбирали с глубины 20 – 25 см. Почву в воздушно-сухом состоянии растирали в ступке, просеивали через сито с диаметрами отверстий 2 мм и тщательно перемешивали. Полученные пробы массой 50 г каждая помещали в чашки Петри диаметром 10 см и слегка уплотняли до образования ровной поверхности.

Бензин вносили в образцы почвы непосредственно перед помещением их в аппарат для спецобработки. Использовали ступенчатый градиент доз (в % вес) бензина: 4, 8, 16, 20.

В качестве источника озона использовали генератор озона на основе коронного разряда производительностью 2 г/ч.

Контакт загрязненной бензином почвы с озono-воздушной смесью осуществлялся в аппарате с псевдооживленным слоем, рассчитанным на 50 г сыпучего материала, с центральным подводом штуцера, геометрические размеры и параметры которого были рассчитаны для данной почвы и загрязнителя. Для оценки уровня загрязнения почв бензином использован модифицированный метод ИК-спектromетрии, разработанный в НИЦ ИГА УААН, в лаборатории «Защиты почв от техногенного загрязнения» под руководством Н.Н. Мирошниченко [11].

В результате проведенных исследований установлено, что возможно полное ($\approx 100\%$) разрушение исходного нефтепродукта (загрязнителя), независимо от его исходной концентрации в почве. Время, необходимое для этого, определяется лишь временем производства достаточного количества озона (озон / бензин = 1/2). Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 1. Из табл. 2 и графика видно, что с увеличением содержания бензина в пробах растут затраты по O_3 и время полного окисления ($t_{обp}$) бензина в почве.

На основании линейного характера зависимости $t_{обр} - \omega(C_8H_{18})$ можно утверждать, что на скорость окисления бензина не влияют диффузия, скорость перемешивания в псевдооживленном слое, т.е. факторы, оказывающие решающее влияние на доставку молекул окислителя к молекулам октана, адсорбированных на микрочастицах почвы. Следовательно, имеются реальные возможности интенсификации процесса окисления путем дополнительного диспергирования частиц почвы и повышения относительного содержания бензина в ней.

Таблица 2

Расход озона на полное разложение бензина
от его содержанию в образцах почвы

Относительная концентрация бензина в образце почвы (% вес)	3,85	7,41	13,79	16,67
Масса бензина в пробе (г)	2	4	8	10
Масса O_3 (г)	1	2	4	5

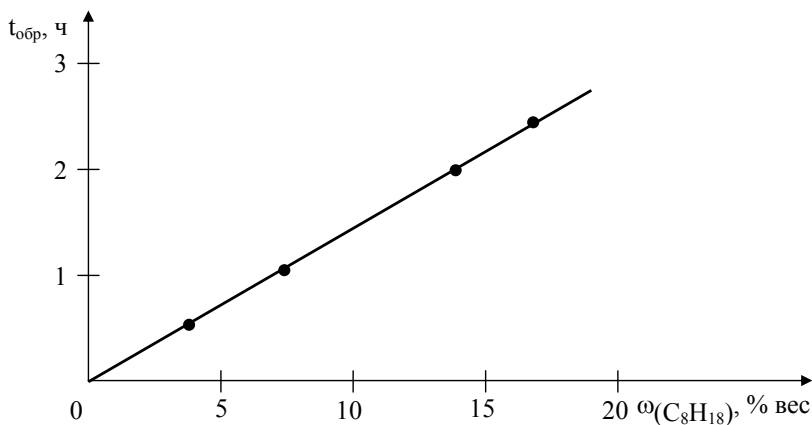


Рис. 1. Зависимость времени полного разложения ($t_{обр}$) бензина от его содержания (ω) в образцах почвы

Вывод. Применение озона для очистки почв и грунтов от нефтепродуктов, в частности, от бензинов, теоретически возможно и практически реализуемо. Время полной очистки определяется лишь временем производства достаточного количества озона (озон / бензин = 1/2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв: Учебное пособие / Под ред. Д.С. Орлова, В.Д. Васильевской. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 272 с.
2. Халимов Э.М., Левин С.В., Гузев В.С. Экологические и микробиологические аспекты повреждающего действия нефти на свойства почвы // Вестник Московского государственного университета. Сер. 17. Почвоведение. – 1996. – № 2. – С. 59 – 64.
3. Гончарук Е.И. Санитарная охрана почвы от загрязнения химическими веществами. – К.: Здоров'я, 1977. – 157 с.
4. Чтобы не убывало плодородие земли / В.В. Медведев, Г.М. Кривоносова, П.И. Кукоба и др. / Под ред. В.В. Медведева. – К.: Урожай, 1989. – 192 с.
5. Елисеев Н.А., Елисеев В.Н. Диффузия озона в галоидных производных этана // Известия ВУЗов. Химия и химические технологии. – 2001. – Т. 44. – Вып. 2. – С. 70 – 74.
6. Васильева Л.С., Иванова Р.Я. Автомобильные топлива, смазочные материалы и технические жидкости / Под ред. Г.В. Крамаренко. – М.: Высш. шк., 1975. – 83 с.
7. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
8. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. – Луганськ: Вид-во СДУ, 2000. – 318 с.
9. Шахова Н.А. Расчет и конструирование аппаратов с псевдоожиженным слоем: Учебное пособие / Под ред. Л.С. Аксельрорда. – М.: МИХМ, 1978. – 83 с.
10. Справочник нефтехимика. В 2-х томах. Т. 2 / Под ред. С.К. Огородникова. – М.: Химия, 1978. – 592 с.
11. Мирошниченко М.М. Вплив забруднення нафтою на властивості ґрунтів різного гранулометричного складу // Агрохімія і ґрунтознавство. – 2000. – Вип. 60. – С. 91 – 95.

Поступила 01.03.2004

КОБЗАРЬ Андрей Витальевич, ассистент кафедры Харьковского военного университета. В 1988 году окончил Харьковское высшее военное авиационное училище радиотехники, в 2002 году очную адъюнктуру при ХВУ. Область научных интересов – разработка методик управления параметрами окружающей среды.

КАЛУГИН Владимир Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры Харьковского военного университета. В 1966 году окончил химико-технологический факультет Уральского политехнического института. Область научных интересов – плазмохимические процессы.