

В.В. Колесник, В.Н. Орлик, С.Ю. Олейник, А.В. Россоха

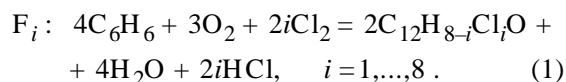
## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ФУРАНОВ \*

Предложена методика расчета процесса образования фуранов при обезвреживании хлорсодержащих органических отходов. На основе метода термодинамических функций получены зависимости для расчета констант равновесия реакций образования фуранов, используемых в вычислительных экспериментах с целью получения исходных данных для проектирования установок обезвреживания.

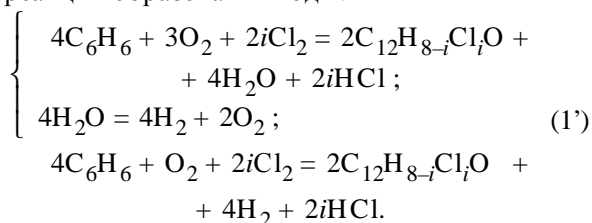
Ранее [1] авторами предложена методика расчета процесса образования диоксинов при обезвреживании хлорсодержащих органических отходов. В отличие от диоксинов в основе структуры фуранов находятся два бензольных кольца, соединенных с помощью одного атома кислорода, расположенного в местах отщепления по одному атому водорода от каждого кольца, и с помощью связи между атомами углерода, высвободившихся после отщепления также по одному атому водорода от каждого кольца. Номер фурана, в дальнейшем обозначаемый как  $F_i$ ,  $i=1, \dots, 8$ , определяется количеством атомов хлора, присоединенных к этой структуре вместо атомов водорода.

В остальном процедура исследования процесса образования фуранов подобна той, что была использована при исследовании процессов образования диоксинов [1].

Для моделирования процессов образования соответствующих фуранов была выбрана исходная система реакций, которые могут быть записаны в общем виде:



В других случаях может оказаться более удобным выбрать эквивалентную ей систему реакций, получаемую комбинацией исходной системы и реакции образования воды:



Константа равновесия реакции образования

фурана  $F_i$ ,  $i=1, \dots, 8$  имеет следующий вид:

$$K_p^{F_i}(T) = \frac{(p_{C_{12}H_{8-i}Cl_iO})^2 \cdot (p_{H_2O})^4 \cdot (p_{HCl})^{2i}}{(p_{C_6H_6})^4 \cdot (p_{O_2})^3 \cdot (p_{Cl_2})^{2i}}. \quad (2)$$

Значения парциальных давлений компонентов реакции определяются по зависимости

$$p_j = m_j P / M,$$

$$j = C_{12}H_{8-i}Cl_iO, H_2O, HCl, C_6H_6, O_2, Cl_2,$$

здесь  $P$  — давление смеси;  $m_j$  — количество молей соответствующего компонента в смеси;  $M$  — общее количество молей в смеси.

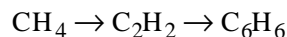
Если обозначить равновесное количество соответствующего фурана в смеси через  $x$  (в массовых или мольных долях), то получим следующие соотношения для компонентов газовой смеси:

$$\begin{aligned} m_{C_{12}H_{8-i}Cl_iO} &= x, & m_{H_2O} &= 2x, & m_{HCl} &= ix, \\ m_{C_6H_6} &= 2(1-x), & m_{O_2} &= 1.5(1-x), & m_{Cl_2} &= i(1-x), \\ M &= m_{C_{12}H_{8-i}Cl_iO} + m_{H_2O} + m_{HCl} + m_{C_6H_6} + \\ &+ m_{O_2} + m_{Cl_2} = 3.5 + i - 0.5x, \end{aligned}$$

откуда

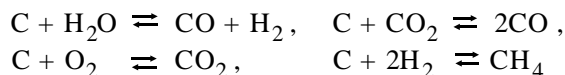
$$K_p^{F_i}(T) = [(4 + i - x) \cdot x^{3+i}] / [4P(1-x)^{4+i}].$$

В соответствии с подходом, изложенным в работе [1], для расчета совместного квазистационарного протекания гомогенных реакций образования фуранов в газовой фазе, реакции образования бензола в соответствии с маршрутом



и гетерогенных реакций на поверхности углеродных частиц

\* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований МОН Украины.



необходимо знание констант равновесия для системы реакций (1).

Поскольку обособленное проведение каждой из реакций приведенной системы (1) в реальных условиях не представляется возможным, как и в работе [1], для получения необходимых данных для определения зависимости констант равновесия от температуры была проведена серия вычислительных экспериментов.

В основе таких экспериментов лежит метод расчета равновесного состояния методом термодинамических функций. Подстановка в уравнение (2) полученных в результате расчета равновесных значений парциальных давлений всех компонентов дает возможность определить расчетное значение константы равновесия при различных значениях температуры в реакционном объеме.

При построении температурной зависимости константы равновесия с помощью выражения

$$\log_{10}(K_p(T)) = c_1T^{-1} + c_2\log_{10}(T) + c_3T + c_4T^2 + c_5T^3 + c_6T^4 + c_7 \quad (3)$$

для сглаживания влияния неизбежных ошибок при вычислении констант равновесия была использована процедура аппроксимации методом наименьших квадратов.

Результаты расчетов коэффициентов  $c_1$ — $c_7$  зависимостей констант равновесия от температуры для группы реакций, связанных с образованием фуранов F<sub>1</sub>—F<sub>8</sub>, приведены в таблице.

Введение в выражение (3) дополнительных, по сравнению с обычной практикой построения аналогичных зависимостей, составляющих с весовыми коэффициентами  $c_5$  и  $c_6$  позволило добиться хорошей близости значений констант равновесия, полученных в результате обработки результатов по данным термодинамического расчета равновесия, и значений, вычисленных по аппроксимационной зависимости, в широком диапазоне изменения температуры.

В отсутствие данных о кинетике процессов образования диоксинов и фуранов полученные зависимости для расчета констант равновесия позволяют с приемлемой для практики точностью рассчитывать режимы и аппаратное оформление соответствующих технологий для утилизации и обезвреживания различных отходов, в том числе особо опасных стойких хлорсодержащих загрязнителей.

Для последующего анализа процессов образования и разложения диоксинов и фуранов, а также для сравнения результатов вычислений с литературными данными, которые носят, в основном, качественный характер, представляет интерес провести сравнительный анализ стойкости данных образований в зависимости от температуры.

На рисунках приведены результаты сравнительных исследований температурной зависимости степени превращений  $x$  для рассмотренных в работе [1] и в данной статье реакций образования диоксинов и фуранов.

Как видно из рис. 1, 2, термостойкость диоксинов и фуранов возрастает по мере увеличения

#### Рассчитанные коэффициенты констант равновесия для фуранов

Формула фурана	Коэффициенты констант равновесия						
	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$	$c_7$
C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> ClO	74111.52	-10.274	-1.9651·10 <sup>-2</sup>	2.0718·10 <sup>-6</sup>	0.7711·10 <sup>-18</sup>	-0.6218·10 <sup>-21</sup>	2.2585·10 <sup>-9</sup>
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O	84448.77	-11.249	-1.9667·10 <sup>-2</sup>	2.0840·10 <sup>-6</sup>	0.8892·10 <sup>-18</sup>	-0.7170·10 <sup>-21</sup>	2.6022·10 <sup>-9</sup>
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O	94754.08	-12.229	-1.9677·10 <sup>-2</sup>	2.0941·10 <sup>-6</sup>	0.9272·10 <sup>-18</sup>	-0.7477·10 <sup>-21</sup>	2.7156·10 <sup>-9</sup>
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O	105018.43	-13.262	-1.9691·10 <sup>-2</sup>	2.1110·10 <sup>-6</sup>	1.5869·10 <sup>-18</sup>	-1.2790·10 <sup>-21</sup>	0.4648·10 <sup>-8</sup>
C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	115400.58	-14.349	-1.9561·10 <sup>-2</sup>	2.0900·10 <sup>-6</sup>	1.1509·10 <sup>-18</sup>	-0.9280·10 <sup>-21</sup>	0.3366·10 <sup>-8</sup>
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	125652.77	-15.469	-1.9472·10 <sup>-2</sup>	2.0847·10 <sup>-6</sup>	0.9032·10 <sup>-18</sup>	-0.7280·10 <sup>-21</sup>	2.6311·10 <sup>-9</sup>
C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	135706.44	-16.568	-1.9500·10 <sup>-2</sup>	2.0978·10 <sup>-6</sup>	1.4939·10 <sup>-18</sup>	-1.1884·10 <sup>-21</sup>	0.4576·10 <sup>-8</sup>
C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O	145668.38	-17.693	-1.9588·10 <sup>-2</sup>	2.1291·10 <sup>-6</sup>	1.0630·10 <sup>-18</sup>	-0.8455·10 <sup>-21</sup>	0.3245·10 <sup>-8</sup>

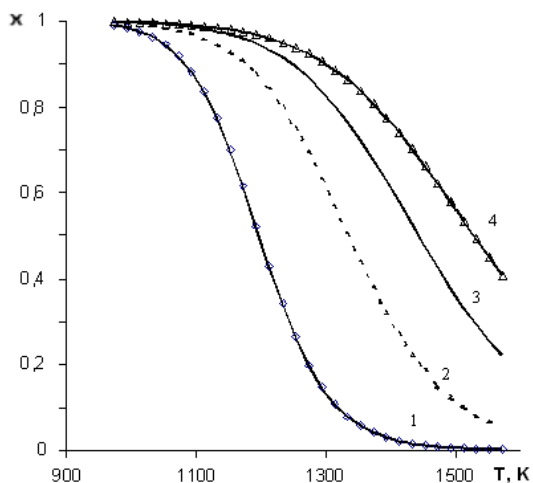


Рис. 1. Относительная температурная стойкость различных диоксинов: 1 —  $D_1$ ; 2 —  $D_3$ ; 3 —  $D_5$ ; 4 —  $D_7$ .

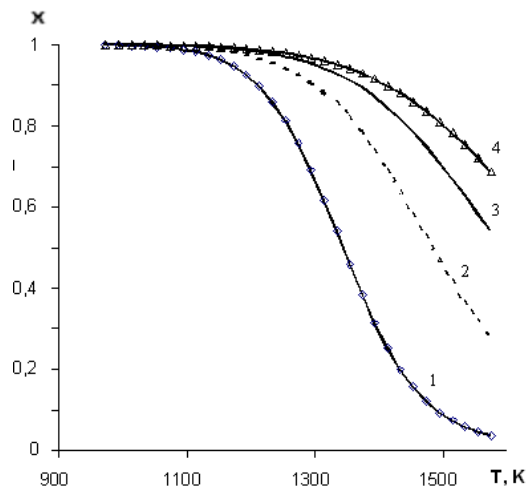


Рис. 2. Относительная температурная стойкость различных фуранов: 1 —  $F_1$ ; 2 —  $F_3$ ; 3 —  $F_5$ ; 4 —  $F_7$ .

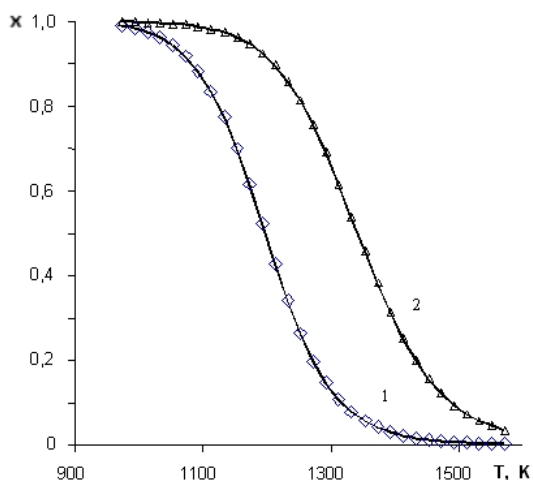


Рис. 3. Относительная температурная стойкость диоксида  $D_1$  (1) и фурана  $F_1$  (2).

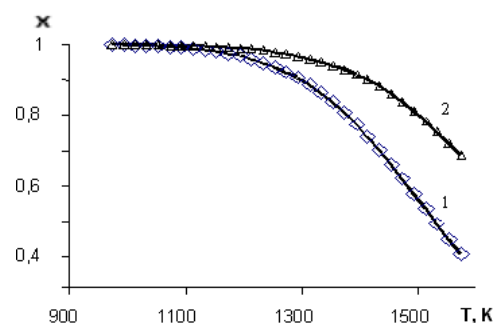


Рис. 4. Относительная температурная стойкость диоксида  $D_7$  (1) и фурана  $F_7$  (2).

их хлорированности.

Из сравнительного анализа относительной термостойкости диоксинов и фуранов (рис. 3, 4) видно, что фураны более термостойкие.

Предложенная методика качественного и количественного анализа процесса образования фуранов позволяет с достаточной для практики точностью осуществлять расчеты технологического оформления процессов термического обезвреживания особо опасных хлорсодержащих отходов.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано методику розрахунку процесу утворення фуранів при знешкодженні хлорвмісних органічних сполук. На основі методу термодинамічних

функцій отримано залежності для визначення констант рівноваги реакцій утворення фуранів, які використовуються в обчислювальних експериментах з метою отримання вихідних даних для проектування установок знешкодження шкідливих викидів.

**SUMMARY.** Some principles for simulation of furans formation while decontamination of chloride-bearing wastes. On basis of thermodynamic analysis the equilibrium constants for furans formation were calculated. Obtained results can be used for waste neutralization plants designing and elaboration of their operating practices by means of computational experiments.

1. Колесник В.В., Орлик В.Н., Олейник С. Ю., Россоха А.В. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 12. -С. 82—86.
2. Гурвич Л.В., Дорофеева О.В., Иорши В.С. // Журн. физ. химии. -1993. -67, № 10. -С. 2030—2032.
3. Дорофеева О.В., Гурвич Л.В. // Там же. -1996. -70, № 11. -С. 7—12.

4. Четвериков В.В., Гринченко Н.Н. // Матеріали міжнародної наук.-техн. конф. "Проблеми і рішення у сфері поводження з небезпечними відходами", 19–23 червня 2006 р. (с. Піщане, Крим). -Київ: Знання, 2006. -С.103—109.
5. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. -М.: Металлургия, 1994.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. -М: Наука, 1982.

Институт газа НАН Украины, Киев  
Национальный технический университет Украины  
"КПИ", Киев

Поступила 12.01.2009

УДК 544.146.5:547.56+543.395

О.П. Книга, Т.М. Івлева, А.М. Ніколаєвський, Т.А. Філіпенко, О.І. Хижан

## ОКИСНЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СПОЛУК У ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

Вивчено закономірності окиснення молекулярним киснем ряду водорозчинних фенольних сполук (ФС) у водно-органічних системах і розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР) у лужному середовищі. Встановлено, що вплив органічної фази залежить від її полярності і пов'язаний із міжфазним розподілом ФС. У присутності міцел нейоногенної і аніоноактивної ПАР процес інтенсифікується внаслідок зсуву рК фенолів в область нижчих значень, у слабколужному середовищі — в разі ФС із високими кислотними властивостями. Особливості окиснення ФС у водних дисперсіях обумовлені зміною концентрації фенолят-аніонів у водній фазі.

При дослідженні антиоксидантної активності фенольних сполук (ФС) у водних дисперсіях органічних речовин, що служать моделями природних харчових і біологічних об'єктів, часто одержують результати, які не узгоджуються з класичними уявленнями про інгібування радикально-ланцюгових процесів окиснення. У ряді випадків деякі сполуки — ефективні антиоксиданти в гомогенних системах, в гетерогенних умовах змінюють свою активність аж до прояву прооксидантної дії [1]. Це може бути пов'язано з прямим окисненням ФС киснем повітря, що приводить не тільки до непродуктивного витрачання інгібітору, але і до додаткового ініціювання радикально-ланцюгового процесу в результаті виникнення нових радикалів (феноксильного, гідроксильного і т.д.).

Відомо, що феноли в неполярних середовищах при відносно низьких температурах реагують з киснем повільно ( $E_a \gg 100$  кДж/моль [2, 3]), проте у воді завдяки утворенню фенолят-аніона енергетичний бар'єр в реакції переносу електрона знижується, що сприяє окислювальним перетворенням, особливо помітним у присутності домішок йонів металів змінної валентності [4]. Вважають, що ініціюють окиснення активні форми кисню, утворення яких під дією тепла є послідовністю реакцій

його відновлення [5, 6].

Мета даної роботи — дослідження закономірностей окиснення водорозчинних фенольних сполук молекулярним киснем у воді і в емульсії типу масло/вода, а також впливу на цей процес поверхнево-активних речовин, що використовуються у водно-органічних дисперсіях для колоїдної стабілізації та диспергування масляної фази.

Субстрати окиснення — наступні фенольні сполуки: *n*-оксибензойну, ванілінову, бузкову, ферулову і галову кислоти, етиловий ефір галової кислоти, кверцетин (Merck) використовували без додаткового очищення; гідрохінон і пірокатехін очищали сублімацією під вакуумом. Поверхнево-активні речовини — промислові зразки додецилсульфату натрію (ДДС) і цетилпіридиній хлориду (ЦПХ) — перекристалізували з етанолу, поліоксіетиленсорбітан моноолеат — твін-80 (твін) (AppliChem GmbH) застосовували без додаткового очищення.

Коефіцієнт розподілу фенолів між органічною і водною фазами (*P*) визначали при кімнатній температурі як відношення їх рівноважних концентрацій у цих фазах. Вміст ФС в органічній фазі встановлювали фотоколориметричним методом після проведення реакції із стабільним радикалом 2,2'-

© О.П. Книга, Т.М. Івлева, А.М. Ніколаєвський, Т.А. Філіпенко, О.І. Хижан, 2009