

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ ГЕПТАНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Р.С.Рзаев, И.И.Мустафаев, Н.Г.Гулиева, С.М.Алиев

Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана

Изучено влияние соотношения концентраций компонентов смеси гептан-вода на радиационно-химический выход разложения гептана. Показано влияние температуры на соотношение газообразных и жидких продуктов, полученных в результате радиационно-термического разложения гептана в водной среде.

Одним из загрязнителей окружающей среды являются нефтесодержащие сточные воды. Они образуются на всех технологических этапах добычи, подготовки, транспортировки и использования нефти[1].

Нефтепродукты, попав в воду, в основной массе находятся в грубодисперсном состоянии и, ввиду меньшей плотности, легко выделяются на поверхность воды, образуя плавающую пленку или слой. Другая, меньшая часть нефтепродуктов, может оказаться в тонкодис-

пергированном состоянии, образуя эмульсию «нефть в воде».

Разработка рациональных способов очистки водных сред является актуальной экологической задачей [2-3]. При этом более сложной задачей является очистка микропримесей нефти в воде.

Изучение закономерностей радиационно-химического разложения нефтяных углеводородов является важным для использования этих закономерностей в методах очистки воды от нефтяных примесей [4-7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводились при соотношении компонентов $[C_7H_{16}]/[H_2O]=(1-100)\cdot 10^{-5}$, температуре 100-400⁰С, поглощенной дозе 1,7-10,5 кГр.

На примере гептана были рассмотрены закономерности радиационно-термического разложения гептана в смеси с водой. В качестве источника γ -излучения

использован изотопный источник ⁶⁰Со со средней энергией электронов E=1,25 МэВ. Облучение проводилось на установке «МРХ- γ -30».

С применением методов хроматографии и химических анализов определены радиационно-химические выходы, состав и свойства полученных продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлены кинетические кривые образования газов при температуре T=400⁰С и соотношении компонентов $[C_7H_{16}]/[H_2O]=0,02$.

Как видно из рис.1, выше 7 кГр дозы (> 2 ч облучения) наблюдается тенденция к насыщению. Анализ показывает, что это не результаты вторичных процессов, происходящих в газовой фазе, а результаты снижения концентрации гептана в смеси при радиоллизе.

В этом случае общий радиационно-химический выход газов равен G=379 молек./100эВ. По балансу углерода эта цифра соответствует выходу разложения гептана, равному G=122 молек./100эВ. Здесь радиационно-химический выход рассчитан по поглощенной дозе всей системы.

Исследования показывают, что соотношение количеств продуктов в жидкой и газовой фазах зависит от температуры (табл.1).

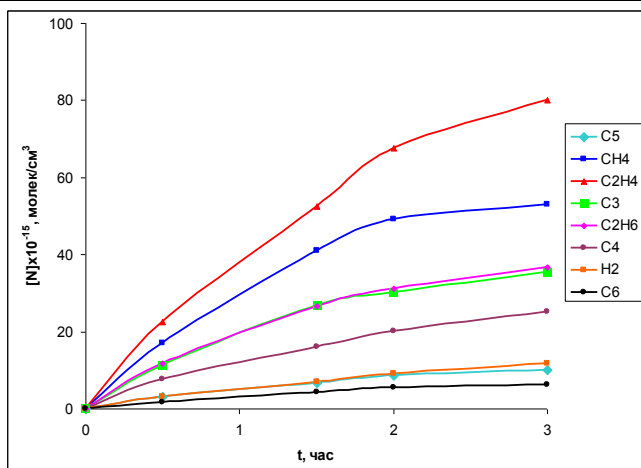


Рис.1. Кинетические кривые образования газов при радиационно-термическом разложении гептана в водной среде при соотношении смеси $[C_7H_{16}/H_2O]=0,02$; $T=400^{\circ}C$; $P=3.6$ кГр/час

Таб.1. Зависимость соотношения количества газообразных и жидких продуктов, полученных в результате радиационно-термического разложения гептана в водной среде, от температуры

$T, ^{\circ}C$	$G_{\text{газ.}}$	$G_{\text{жид.}}$	$G_{\text{газ.}}/G_{\text{жид.}}$
100	3.0	43.2	0.07
200	20.2	38.7	0.52
300	125.3	24.1	5.2
400	356.5	22.5	15.8

Как видно из таблицы 1, с увеличением температуры от 100 до $400^{\circ}C$ соотношение количеств газообразных и жидких продуктов увеличивается от 0.07 до 15.8. При температуре $400^{\circ}C$ более 94 % продуктов разложения гептана переходит в газообразное состояние.

Температурная зависимость образования продуктов имеет научно-практическое значение. Эта зависимость изучена для углеводородов C_1-C_7 и газа CO в области $100-400^{\circ}C$, в том числе и для процесса разложения гептана.

На рис.2 приведены эти результаты.

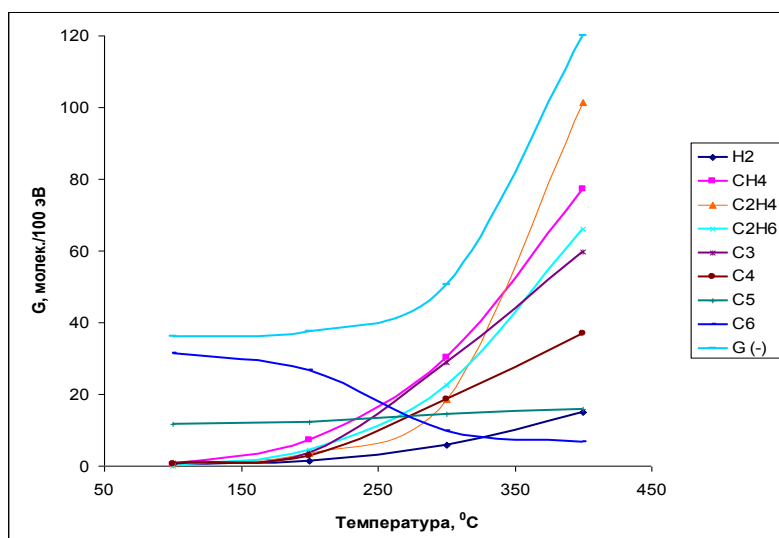


Рис.2. Зависимость радиационно-химических выходов газов от температуры при соотношении смесей $[C_7H_{16}]/[H_2O]=14.2 \cdot 10^{-2}\%$; $P=3.5$ кГр/час

Как видно из рис.2, с повышением температуры наблюдается увеличение радиационно-химических выходов продуктов. Путем построения зависимости

$\lg G = F(1/T)$, наклон которой дает значение $E_\alpha = 4,6 \times \text{tg } \alpha$, (кДж/моль), определены значения энергии активации образовавшихся продуктов: $E(\text{H}_2)=7.08$; $E(\text{CH}_4)=7.7$; $E(\text{C}_2\text{H}_4)=12.4$; $E(\text{C}_2\text{H}_6)=9.2$; $E(\text{C}_3\text{H}_8)=9.8$; $E(\Sigma\text{C}_4)=10.58$; $E(\Sigma\text{C}_5)=0.74$; $E(\text{G}_{(-)})=6.9$ кДж/моль.

Температурная зависимость выхода

газов в Аррениусовых координатах имеет два прямолинейных участка, соответствующих температурным интервалам 40-250⁰С и 250-400⁰С.

На рисунках 3-4 показаны температурные зависимости выхода водорода и разложения гептана в Аррениусовых координатах.

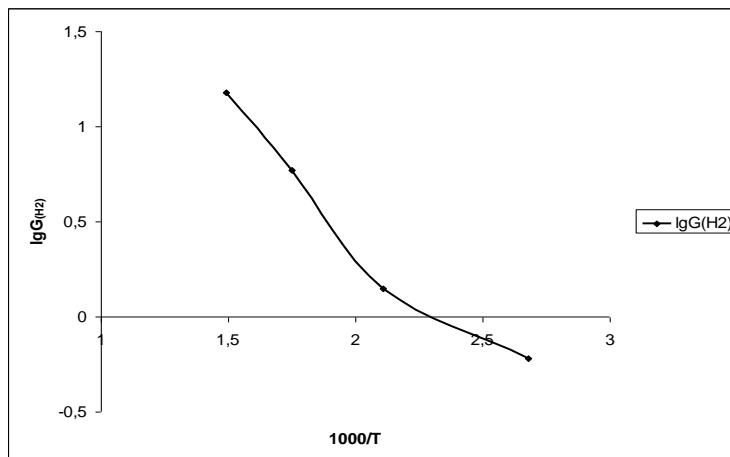


Рис.3. Температурная зависимость радиационно-химического выхода водорода в Аррениусовых координатах

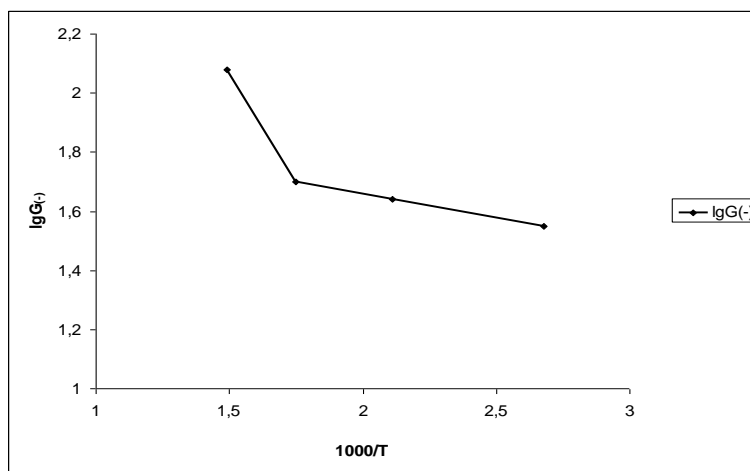


Рис.4. Температурная зависимость радиационно-химического выхода разложения гептана в Аррениусовых координатах

Значения энергии активации в низкотемпературной области соответствуют диффузионным процессам радиационно-генерированных частиц, а в высокотемпературной области – реакциям отрыва радикалов. Перегиб в температурной области $\lg G = F(1/T)$ соответствует равенству скоростей реакций отрыва и рекомбинации.

Влияние температуры на образование тяжелых углеводородов очень незначи-

тельное. Энергия активации разложения гептана равна $E=1,84$ кДж/моль. На уровне температур выше 250⁰С начинают протекать реакции отрыва и значение энергии активации составляет 6,9 кДж/моль. При температуре выше 300⁰С даже в термических процессах гептан разлагается с низкой скоростью.

В таблице 2. даны соотношения скоростей радиационно-термических и

термических процессов в интервале температур 300 -400⁰С.

Таблица 2. Влияние температуры на соотношение скоростей радиационно-термических и термических процессов

T, ⁰ С	300	350	375	400
W _{рт} /W _т	101,2	55,2	26,1	1,9

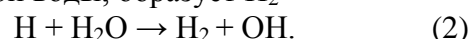
Как видно из табл.2, в результате повышения температуры в этой области соотношение W_{рт}/W_т снижается от 101,2 до 1,9, т.е. роль термических процессов с увеличением температуры повышается.

Вышеуказанные экспериментальные данные показывают, что после выделения термического вклада радиационно-химический выход разложения гептана при 400⁰С равен 60-70 молек./100эВ, а это дает основание утверждать, что идет цепная реакция. Если радиационно-химические выходы рассчитать по поглощенной дозе только в углеводородных смесях, эта цифра будет увеличиваться в 600-700 раз, а это не характерно для процесса разложения углеводородов. Видно, что для объяснения происходящих процессов важно учитывать энергетические обмены между компонентами и продолжение цепи активными частицами, которые образуются при разложении макрокомпонента.

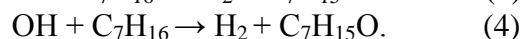
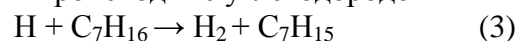
Выход водорода при радиационно-химическом разложении воды не более 7-8 молек./100эВ. При температуре выше 300⁰С атомарный водород



полученный при первичном разложении воды, снова, вступая в реакцию с молекулой воды, образует H₂



В присутствии углеводородных смесей при высоких температурах для атомов H или радикалов OH наиболее выгодные реакции происходят с углеводородом



В присутствии углеводородных радикалов при высоких температурах в системе происходят цепные реакции, и гептан превращается в газовые продукты. В этом случае можно достичь высокой степени очистки воды от нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейгельдруд Г.М. // Нефтедержащие сточные воды. М. Изд-во Центра изучения осадоч. Бассейнов. 2002. 31с.
2. Генцлер Г.Л., Шарков А.М. // Очистка сточных вод в нефтеперерабатывающей промышленности. Экол. и пром-ть России. 2004. С.15-17.
3. Пат. 2156740 Россия; Опубл. 27.09.2000.
4. Пикаев А.К. // ХВЭ. 2001. 35 №5. С.346-351.
5. Подзорова Е.А. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. докт. хим. наук. Ин-т физ. химии РАН, Москва. 2001. 48с.
6. Bao Huaying, Liu Yuanxia, Jia Haishun. // Влияние радиации на процессы очистки сточных вод. A study of irradiation in the treatment of wastewater: Докл. [12 International Meeting on Radiation Processing (IMRP), Avignon, 25-30 March, 2001]. Radiat. Phys. and Chem. 2002. 63. №3-6. С.633-636.
7. Mustafaev I., Rzayev R., Guliyeva N. // Radiation-thermal purification of wastewater from oil pollution. NATO Science for Peace and Security Series – C: Wastewater Reuse-Risk Assessment, Decision-Making and Environmental Security. Edited by M.K.Zaidi, Istanbul, Turkey, 12-16 October, 2006 Publ. by Springer, The Netherlands. P.315-322

HEPTANIN SU MÜHİTİNDƏ MİKROQARIŞIQLARININ RADİASIYA-TERMİKİ ÇEVİRİLMƏLƏRİ

R.S.Rzayev, İ.İ.Mustafayev, N.Q.Quliyeva, S.M.Əliyev

Heptan-su qarışığında komponentlərin qatlıq nisbətində heptanın parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımına təsiri öyrənilmişdir. Heptanın su mühitində radiasiya-termiki parçalanması nəticəsində alınan məhsulların, qazların və mayələrin nisbətində temperaturun təsiri göstərilmişdir.

RADIATION-THERMAL TRANSFORMATIONS OF TRACE CONTAMINANTS OF HEPTANE IN WATER MEDIUM

R.S.Rzayev, I.I.Mustafayev, N.Q.Guliyeva, S.M.Aliyev

Influence of relationship of concentration of heptane-water mix components on a radiation-chemical yield of decomposition of heptane has been analysed. Influence of temperature on relationship of products, gases and the liquids obtained as a result of radiation-thermal decomposition of heptane in the water medium shown.