

А.А. Носонович, Н.М. Соболева, В.В. Гончарук

ГЕНЕРИРОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В СИСТЕМЕ УФ/Н₂О₂

Изучено влияние различных физико-химических факторов (соотношение концентраций Н₂О₂: спирт, присутствие кислорода, ионов Fe(III) и др.) на расходование и накопление Н₂О₂ при окислении алифатических спиртов в водных растворах под действием УФ-света (200 – 360 нм). На основании полученных данных предложена кинетическая модель генерирования Н₂О₂ в рассматриваемых процессах.

Ключевые слова: водоочистка, генерирование, кинетика химических реакций, метод стационарных концентраций, пероксид водорода, фотоокисление.

Введение. Процессы генерирования пероксида водорода относятся к одним из важных факторов, влияющих на кинетику трансформации органических веществ в объектах гидросферы под действием коротковолновой компоненты солнечного света и её самоочистки [1 – 3]. Не менее важную роль они играют также при использовании фотоокислительных способов для удаления токсических соединений из промышленных сточных вод (СВ). Поэтому исследования в данном направлении представляют значительный интерес с точки зрения оптимизации методов водоочистки, основанных на применении системы УФ/Н₂О₂ [4 – 7].

Несмотря на многочисленные исследования фотоокислительной деструкции органических соединений в системе УФ/Н₂О₂ [1, 2, 8 – 12], до сих пор остаётся невыясненным механизм регенерирования в них пероксида водорода и отсутствует информация, касающаяся кинетических параметров этого процесса. В настоящее время разработан целый ряд математических моделей, адекватно описывающих кинетику фотоокисления как индивидуальных (модельных) [13, 14], так и довольно сложных органических соединений – техногенных загрязнителей объектов гидросферы (пестицидов [15], ПАВ [16], красителей [17, 18], растворителей [19], токсических компонентов сточных вод производств промышленного и аграрного комплексов [20] и др.). Они с успехом применяются при прогнозировании влияния различных факторов на степень удаления поллютантов в технологии водоочистки. Однако в указанных работах, очевидно, из-за упрощения соответствующих моделируемых объектов не учтены процессы генерирования Н₂О₂ и участия в них молекулярного

© А.А. НОСОНОВИЧ, Н.М. СОБОЛЕВА, В.В. ГОНЧАРУК, 2011

кислорода, хотя о их влиянии на кинетику фотоокислительных процессов известно давно [8 – 10].

Цель данной работы – исследование кинетики генерирования пероксида водорода при окислении алифатических спиртов в системе УФ/ H_2O_2 и разработка математической модели данного процесса.

Выбор спиртов в качестве объекта исследований обусловлен тем, что рассматриваемые соединения отличаются простым химическим составом и хорошо растворимы в воде.

Методика эксперимента. В опытах использовали этиловый, *n*-пропиловый и *трет*-бутиловый спирты ("ч.д.а"). Исследования проводили при 18 – 20°C в атмосфере O_2 ("ос.ч.") и N_2 ("ос.ч.") при pH 5,5 – 6,5. В качестве источника света применяли ртутно-кварцевую лампу высокого давления СВД-120 А. Из-за низкой поглощающей способности H_2O_2 при $\lambda > 200$ нм облучение растворов осуществляли в кварцевом реакторе цилиндрической формы, внешняя поверхность которого, за исключением одного из торцевых окошек, была покрыта светоотражающим слоем из металлического серебра.

На рис. 1 приведены рассчитанные при помощи закона Ламберта – Бера зависимости интенсивности и степени поглощения действующего света как функции расстояния от входного окошка реактора в отсутствие и при наличии отражающего слоя (*d*).

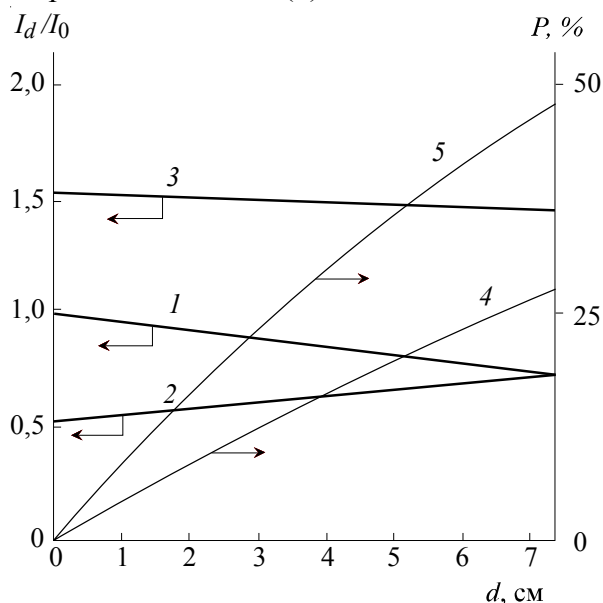


Рис. 1. Отношение текущей интенсивности света ($\lambda = 254$ нм) (I_d) к её исходному значению (I_0) в растворе H_2O_2 ($1,0 \cdot 10^{-3}$ М) для входящего (1) и отражённого (2) лучей в реакторе с зеркальным покрытием, их суммарное значение (3), а также долевое поглощение света (P) в отсутствие (4) и при наличии (5) отражающего слоя

Как видно, в реакторе с зеркальным покрытием повышается не только степень, но и равномерность поглощения действующего света, что имеет существенное значение в исследованиях кинетики фотохимических процессов и практическом использовании их в технологии водоочистки.

Опыты, в которых исследовали генерирование H_2O_2 при фотоинициированном ионами Fe^{3+} окислении спиртов, проведены в цилиндрическом реакторе стационарного типа в условиях барботажа растворов воздухом (рис. 2). В качестве источника УФ-света применяли ртутно-кварцевую лампу среднего давления ДРЛ-400.

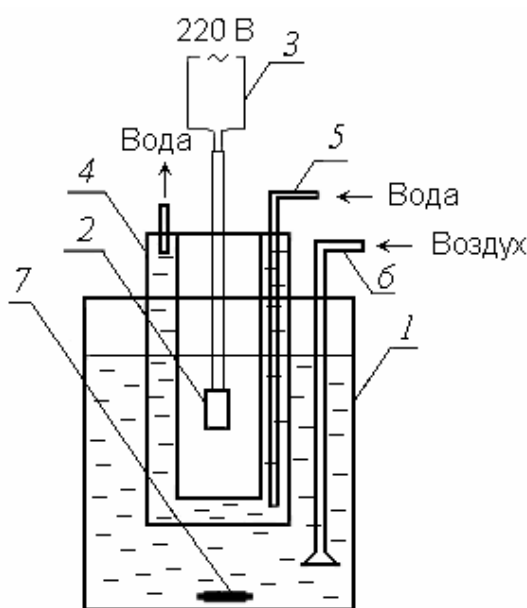


Рис. 2. Схема установки для исследования фотоокислительного процесса в воздушной атмосфере: 1 – стеклянный резервуар с облучаемым раствором; 2 – лампа ДРЛ-400; 3 – пускорегулирующий дроссель; 4 – рубашка из кварцевого стекла; 5 – входной и выходной штуцеры для охлаждающей воды от термостата; 6 – диспергатор воздуха; 7 – магнитная мешалка

Концентрацию H_2O_2 в растворах определяли фотометрически на приборе КФК-3 после связывания H_2O_2 в титанильные комплексы [21]. рН растворов измеряли на рН-метре ОР-2. Содержание карбоновых кислот в продуктах фотоокисления субстратов определяли кондуктометрически (прибор ОК-112) [22].

Начальные скорости фоторазложения H_2O_2 рассчитывали из значений первых производных функций, сглаживающих экспериментальные зависимости $C_{H_2O_2} = f(t)$, при $t = 0$.

Результаты и их обсуждение. Присутствие кислорода в рассматриваемых фотоокислительных процессах является существенным фактором в генерировании H_2O_2 , о чём свидетельствуют результаты опытов, при помощи которых изучали влияние внешней атмосферы на скорость разложения H_2O_2 . В отсутствие спирта скорость разложения H_2O_2 в атмосфере N_2 и O_2 практически одинакова (рис. 3, а). В атмосфере N_2 присутствие субстрата почти не влияет на кинетику процесса, в то время как в кислородной атмосфере повышение концентрации спирта его заметно ингибирует (рис. 3, б).

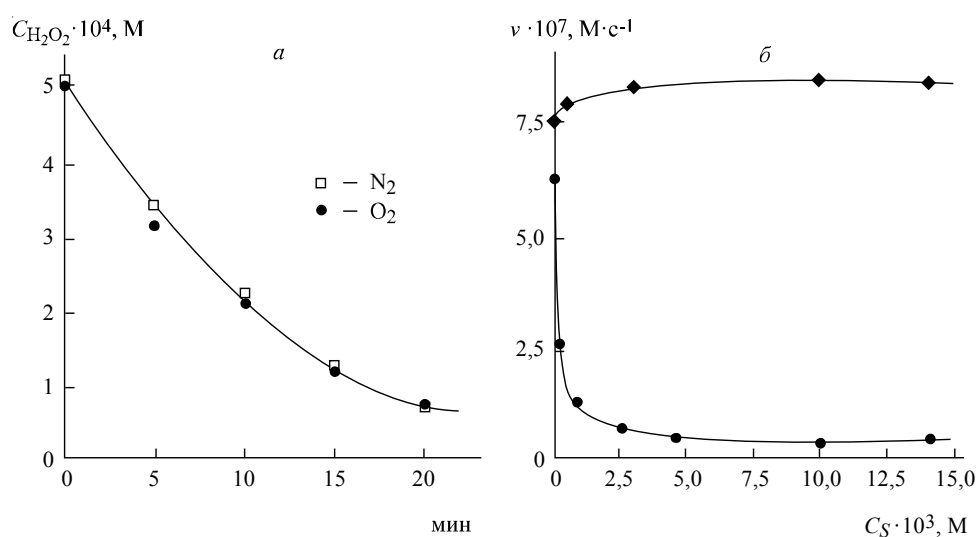


Рис. 3. Кинетика фоторазложения H_2O_2 в отсутствие субстрата (а) и зависимость скорости (v) расходования H_2O_2 ($C_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} M$) от начальной концентрации этилового спирта (C_S) (б) при фотоокислении последнего в атмосфере N_2 и O_2

В отличие от опытов в атмосфере азота, кинетика изменения концентрации H_2O_2 при фотоокислении субстрата в кислороде описывается не монотонными зависимостями, а кривыми с экстремумами (рис. 4). Появление последних на кинетических кривых соответствует условиям, при которых скорость накопления H_2O_2 превалирует над его фоторазложением.

С повышением начальной концентрации H_2O_2 возрастает как скорость разложения окислителя, так и скорость накопления карбоновой кислоты — одного из первичных продуктов окисления субстрата (рис. 5). Скорость образования карбоновых кислот в O_2 приблизительно на порядок выше, чем в N_2 . Процесс сопровождается снижением рН и увеличением удельной электропроводности растворов (рис. 6).

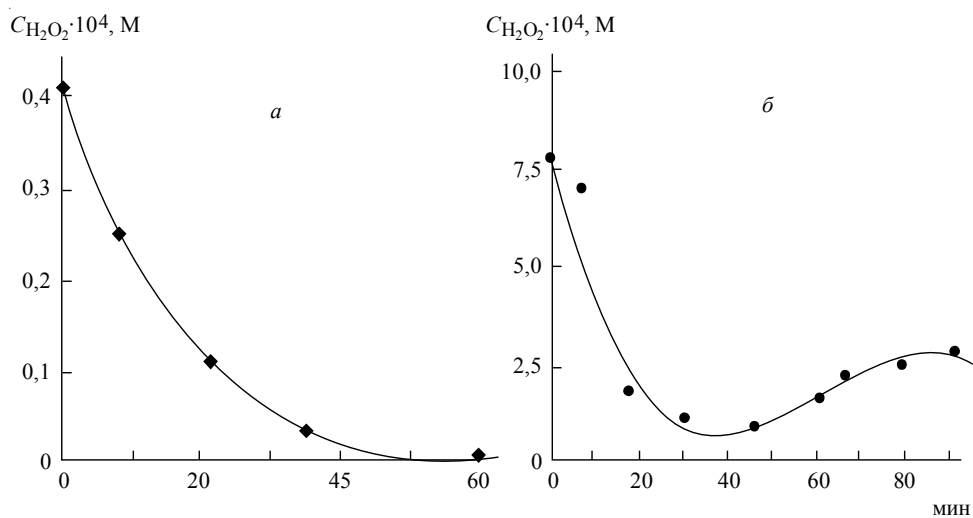


Рис. 4. Кинетика фоторазложения H_2O_2 в присутствии трет-бутилового спирта ($C_0=5,0 \cdot 10^{-3}$ M) в атмосфере N_2 (а) и O_2 (б)

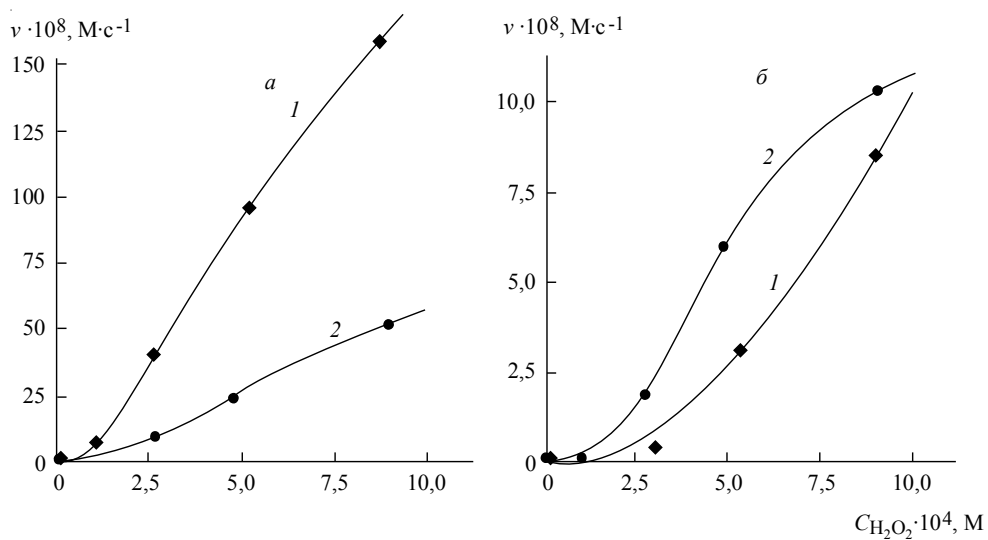


Рис. 5. Зависимость скорости (v) расходования H_2O_2 (а) и образования уксусной кислоты (б) от исходной концентрации H_2O_2 при фотоокислении этилового спирта ($C_0=1,0 \cdot 10^{-3}$ M) в атмосфере N_2 (1) и O_2 (2)

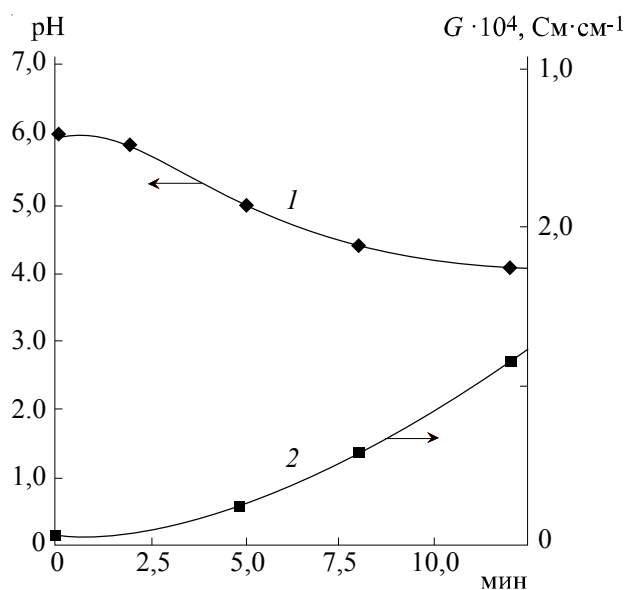


Рис. 6. Кинетика изменения pH (1) и удельной электропроводности (G) (2) в процессе фотоокисления трет-бутилового спирта ($C_0=0,01 \text{ M}$) в атмосфере O_2

Образование H_2O_2 при фотоокислении спиртов в присутствии молекулярного O_2 происходит независимо от способа генерирования радикалов $\text{HO}\cdot$, инициирующих исследуемый регенерационный процесс. Так, накопление H_2O_2 наблюдается при фотоокислении этанола в водных растворах солей железа (III) (рис. 7), в которых генерирование $\text{HO}\cdot$ осуществляется в результате внутрисферного фотопереноса электрона в аквакомплексах ионов Fe(III) [23].

Высота максимумов на кинетических кривых образования H_2O_2 в рассматриваемых растворах симбатно возрастает с повышением начальной концентрации спирта (см. рис. 7). Скорость процесса при концентрации спирта $C_s > 10^{-4} \text{ M}$ практически не зависит от последней. Очевидно, в данных условиях достигается максимальная скорость генерирования H_2O_2 , определяемая интенсивностью света, поглощаемого ионами Fe(III) , и квантовым выходом образования гидроксильных радикалов.

Кинетическая модель генерирования H_2O_2 в процессах окисления алифатических спиртов в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$. Вывод основных соотношений математической модели генерирования H_2O_2 при фотоокислении алифатических спиртов основан на результатах измерения зависимости начальной скорости расходования H_2O_2 в исследуемых процессах от концентрации субстрата и окислителя с учётом известных значений кинетических параметров протекающих при этом элементарных реакций [6, 24 – 29].

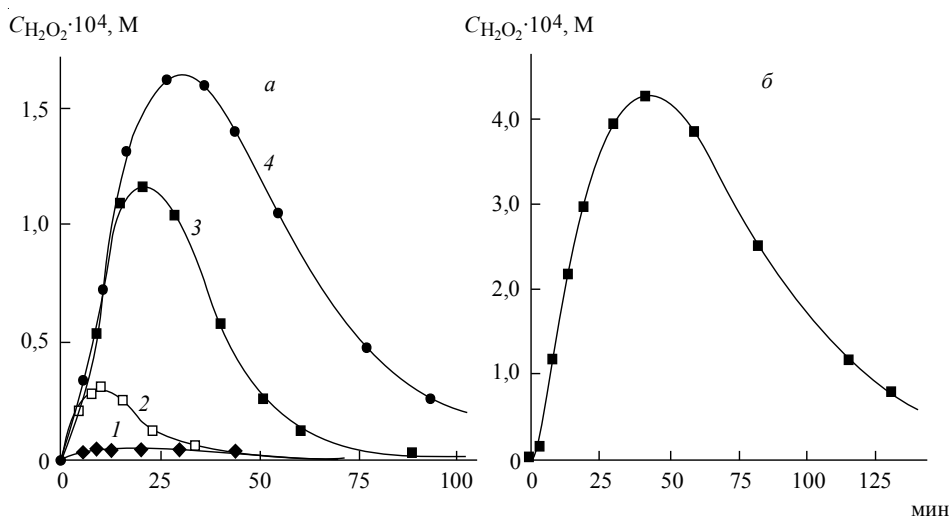
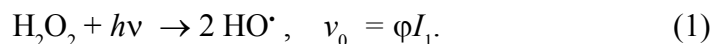


Рис. 7. Кинетика генерирования H_2O_2 в процессе фотоиницированного ионами $Fe(III)$ ($10^{-4} M$) окисления этилового спирта при различных исходных концентрациях субстрата (1 – 0; 2 – $1,0 \cdot 10^{-4}$; 3 – $7,5 \cdot 10^{-4}$; 4 – $1,5 \cdot 10^{-3} M$) (а) и трет-бутилового спирта при его исходной концентрации $1,0 \cdot 10^{-3} M$ (б)

Скорость фотолиза H_2O_2 ($M^{-1} \cdot c^{-1}$) в отсутствие субстрата (v_0) определяется квантовым выходом (ϕ) и интенсивностью поглощаемого системой света (I_1 , эйнштейн \cdot $дм^{-3} \cdot c^{-1}$):



Кинетика расходования и накопления H_2O_2 при окислении алифатических спиртов (RH) в системе УФ/ H_2O_2 наряду с первичным фотохимическим процессом (1) определяется темновыми реакциями с участием гидропероксидных, алкоксильных ($R\cdot$) и алкоксипероксидных радикалов ($RO_2\cdot$) [6]. Ниже приведены уравнения и константы скоростей соответствующих бимолекулярных ($M^{-1} \cdot c^{-1}$) и мономолекулярных (c^{-1}) процессов, протекающих при окислении этилового спирта – как одного из наиболее изученных соединений данного класса:





По сравнению с процессами (1) – (7) константы скоростей взаимодействия гидропероксидных и оксиалкилпероксидных радикалов с субстратом и H_2O_2 , согласно уравнениям (9) – (11), на несколько порядков ниже. Несмотря на высокие константы скоростей рекомбинации и взаимодействия $\text{HO}_2\cdot$ и $\text{R}\cdot$ с другими радикалами, скорости этих процессов из-за низкой концентрации указанных радикалов ($< 10^{-11}$ М) также пренебрежимо малы по сравнению с реакциями, протекающими с участием спирта, кислорода и H_2O_2 . Поэтому влиянием рассмотренных элементарных реакций на стационарную концентрацию предшественников H_2O_2 – алкоксильных и оксиалкилпероксидных радикалов – можно пренебречь. Низкая реакционная способность радикалов $\text{HO}_2\cdot$ в реакциях отрыва атомов водорода от насыщенных соединений и спиртов обусловлена более высокой энергией связи С – Н в молекулах последних (370 – 440 кДж/моль) по сравнению с энергией связи О – Н в $\text{HO}_2\cdot$. Вследствие этого процесс (9) эндотермичен (на 20 – 100 кДж/моль), в то время как благодаря высокой энергии связи О – Н в молекуле воды (503 кДж/моль) реакция (3) отрыва атома водорода от субстрата гидроксильными радикалами экзотермична (на 63 – 190 кДж/моль) [24].

Как вытекает из полученных данных, спирт и кислород при использовании их отдельно друг от друга практически не влияют на скорость фото-разложения H_2O_2 (см. рис. 3). Отсюда следует, что наблюдающееся в присутствии спирта и растворённого кислорода снижение скорости расходования H_2O_2 обусловлено накоплением последнего в процессах мономолекулярного разложения оксиалкилпероксидных радикалов (12) и оксиалкилгидропероксидов, образующихся в темновых реакциях (10) и (11).

Исходя из принципа стационарных состояний [23] и пренебрегая влиянием указанных выше элементарных процессов, запишем выражения для стационарной концентрации гидроксильных (C_{HO}) и алкоксильных (C_{R}) радикалов, а также скорости генерирования оксиалкилпероксидных радикалов (v_{RO_2}):

$$C_{\text{HO}} = \frac{2v_0}{k_2 C_p + k_3 C_s}; \quad (13)$$

$$C_{\text{R}} = \frac{2k_3 C_s v_0}{(k_2 C_p + k_3 C_s)(k_4 C_{\text{ox}} + k_6 C_p)}; \quad (14)$$

$$v_{\text{RO}_2} = \frac{2k_4 C_{\text{ox}} k_3 C_s v_0}{(k_3 C_s + k_2 C_p)(k_4 C_{\text{ox}} + k_6 C_p)}, \quad (15)$$

где v_0 – скорость фоторазложения H_2O_2 в отсутствие субстрата; C_p , C_s и C_{ox} – соответственно концентрации H_2O_2 , спирта и растворённого молекулярного кислорода.

Из вышеизложенного следует, что разность между скоростями расходования H_2O_2 в отсутствие (v_0) и при наличии субстрата (v_1) равна скорости накопления H_2O_2 в рассмотренных выше темновых процессах трансформации оксиалкилпероксидных радикалов. Скорость последних составляет определённую долю от суммарной скорости темновых процессов расходования оксиалкилпероксидных радикалов, которая в стационарном состоянии равна скорости их образования (v_{RO_2}):

$$v_0 - v_1 = f v_{\text{RO}_2} = \frac{f 2k_4 C_{\text{ox}} k_3 C_s v_0}{(k_3 C_s + k_2 C_p)(k_4 C_{\text{ox}} + k_6 C_p)}, \quad (16)$$

где f – эмпирический коэффициент, характеризующий эффективность трансформации оксиалкилпероксидных радикалов в H_2O_2 .

Из уравнения (16) получаем его линейную анаморфозу:

$$\frac{2v_0}{v_0 - v_1} = a \left(\frac{1}{C_s} \right) + b, \quad (17)$$

где

$$a = \frac{k_2 C_p (k_4 C_{ox} + k_6 C_p)}{f k_3 k_4 C_{ox}}, \quad b = \frac{(k_4 C_{ox} + k_6 C_p)}{f k_4 C_{ox}}.$$

Линейный характер зависимости подтверждается результатами проведенных исследований (рис. 8). Это свидетельствует в пользу адекватности предложенной кинетической модели для описания кинетики накопления пероксида водорода в изучаемых процессах и корректности исходных предпосылок, принятых при её разработке.

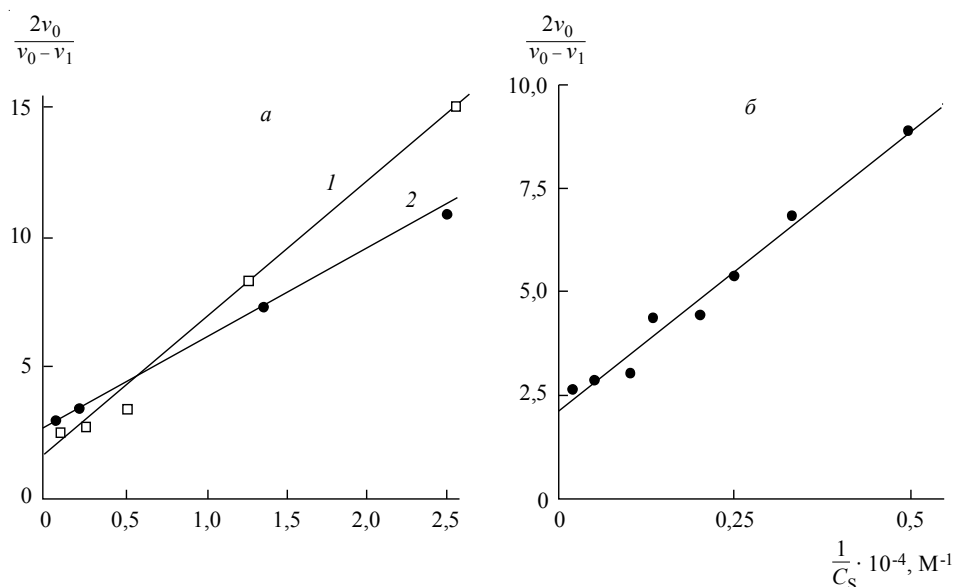


Рис. 8. Зависимость $\frac{2v_0}{v_0 - v_1}$ от концентрации субстрата в координатах уравнения (17) для этилового (а, кривая 1), *n*-пропилового (а, кривая 2) и трет-бутилового (б) спиртов в атмосфере O_2 при начальной концентрации H_2O_2 $5,0 \cdot 10^{-4} M$

В опытах, в которых была проведена проверка уравнения (16), концентрации H_2O_2 и молекулярного кислорода составляли соответственно $5,0 \cdot 10^{-4}$ и $\sim 2 \cdot 10^{-3} M$. В этом случае $k_4 C_{ox} \gg k_6 C_p$ и параметры прямой

$$\frac{2v_0}{v_0 - v_1} = f\left(\frac{1}{C_s}\right) \text{ определяются соотношениями } a = \frac{k_2 C_p}{k_3 f} \text{ и } b = \frac{1}{f}.$$

Постоянный член в уравнении (17) равен обратному значению параметра f , характеризующего эффективность трансформации оксиалкилпероксид-

ных радикалов в H_2O_2 . Найденная величина параметра f при фотоокислении этилового спирта (0,62) приблизительно в полтора раза выше полученного в опытах с *n*-пропиловым и *трет*-бутиловым спиртами ($\approx 0,40$). Это согласуется со снижением скорости генерирования оксиалкилпероксидных радикалов в процессах фотоокисления алифатических спиртов при увеличении их молекулярной массы и степени разветвленности [6].

Выводы. Изучена кинетика образования пероксида водорода в процессах окисления алифатических спиртов в водных растворах в системе УФ/ H_2O_2 . Разработана кинетическая модель генерирования пероксида водорода в указанных процессах. Предложенная модель подтверждается результатами проведенных исследований.

Резюме. Досліджено кінетику утворення пероксиду водню у процесах окислення аліфатичних спиртів у водних розчинах у системі УФ/ H_2O_2 . Розроблено кінетичну модель генерування пероксиду водню у зазначених процесах. Запропонована модель добре узгоджується із результатами проведених досліджень.

A.A. Nosonovich, N.M. Soboleva, V.V. Goncharuk

GENERATION OF HYDROGEN PEROXIDE IN OXIDATIVE DEGRADATION PROCESSES OF THE ORGANIC COMPOUNDS IN UV/ H_2O_2 SYSTEM

Summary

Hydrogen peroxide formation kinetics in the model water solutions of aliphatic alcohols in UV/ H_2O_2 system. On basis of gained results and analysis of the literature data a mathematical model for generation of hydrogen peroxide in the above-mentioned processes is developed. The experimental data are in good accordance with this model.

1. *Штамм Е.В., Пурмаль А.П., Скурлатов Ю. И. // Успехи химии. – 1991. – 60, № 11. – С. 2373 – 2411.*
2. *Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И. // Журн. физ. химит. – 1995. – 69, № 7. – С. 1159 – 1166.*
3. *Dusa G., Skurlatov Yu. Ecological Chemistry. – Chisinau: Chisinau Publishing Center, 2002. – 289 p.*
4. *Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. В.В. Гончарука. – Киев: Наук. думка, 2005. – 399 с.*
5. *Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Швадчина Ю.О. и др. // Химия и технология воды. – 2008. – 30, № 6. – С.589 – 602.*
6. *Гончарук В.В., Соболева Н.М., Носонович А.А. // Там же. – 2010. – 32, №1. – С. 30 – 56.*

7. *Kramarenko G.G., Hummel S. G., Martin S. M. et al.* // Photochem. Photobiol. – 2006. – **82**, N 6. – P. 1634 – 1637.
8. *Peyton G.R., Glaze W.H.* // Environ. Sci. and Technol. – 1988. – **22**. – P. 761 – 767.
9. *Sonntag C., Dowideit P., Fang X. et al.* // Water Sci. and Technol. – 1997. – **35**, N 4. – P. 9 – 15.
10. *Muszkat L., Feigelson L., Bir L.* // Chemosphera. – 1998. – **36**, N 7. – P. 1485– 1492.
11. *Weigert W.M.* Wasserstoffperoxid und Seine Derivate: Chemie und Anwendungen. – Heidelberg: Huttig., 1978. – 205 s.
12. *Stefan M. I., Bolton J. R.* // Environ. Sci. and Technol. – 1998. – **32**, N11. – P.1588 –1595.
13. *De Laat J., Tace E., Dore M.* // Water Res. – 1994. – **28**, N 12. – P. 2504 – 2519.
14. *Santiago E., Miguel G., Sandra C. et al.* // Ibid. – 2002. – **36**, N 4. – P. 1034 – 1042.
15. *Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J.* // J. Hazard. Materials. – 2002. – **89**, N 1. – P. 51– 65.
16. *Adams C. D., Kuzhikannil J. J.* // Water Res. – 2000. – **34**, N 2. – P. 668 – 672.
17. *Ince N. H.* // Ibid. – 1999. – **33**, N 4. – P. 1080 – 1084.
18. *Mohey El-Dein A., Libra J.A., Wiesmann V.* // Chemosphera. – 2003. – **52**. – P. 1069 – 1077.
19. *Dajfullah A.H.A., Mohamed M.M.* // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2004. – **79**, N5. – P. 468 – 474.
20. *Benitez F.T., Beltran - Heredia T., Acero T. L. et al.* // Water Res. – 1996. – **30**, N 7. – P. 1597 – 1604.
21. *Eisenberg G. M.* // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. – 1943. – **15**. – P. 327–328.
22. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1969. – 510 с.
23. *Крюков А.И., Шерстюк В.П., Дилунг И.И.* Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. – Киев: Наук. думка, 1982. – 239 с.
24. *Сычев А. Я., Исак В. Г.* Гомогенный катализ соединениями железа. – Кишенёв: Штиинца, 1988. – 216 с.
25. *Рудаков Е.С., Волкова Л.К., Третьяков В.П. и др.* // Кинетика и катализ. – 1982. – **23**, № 1. – С. 26 – 33.
26. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.* // J. Phys. Ref. Data. – 1988. – **17**, N 2. – P.513 – 851.
27. *Crittenden J.C., Hu S., Hand D.W. et al.* // Water Res. – 1998. – **33**, N 10. – P. 2315 – 2328.
28. *Кисленко В.Н., Берлин А.А.* // Успехи химии. – 1991. – **60**, № 5. – P. 949 – 980.
29. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Нефтехимия. – 2006. – **46**, № 5. – С. 333 – 340.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 13.05.2011