

# КОМБИНИРОВАННАЯ окислительная деструкция орто- и пара-хлорфенола В ВОДЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭКСИЛАМП

**Проведено сравнительное исследование эффективности прямого фотолиза и комбинированной окислительной деструкции орто- и пара-хлорфенола в водном растворе ультрафиолетовым излучением KгCl (222 нм) и ХеВr (282 нм) эксилламп в присутствии пероксида водорода. При комбинированной обработке достигнута высокая степень минерализации исходных загрязнителей и количественно подтверждена генерация гидроксильных радикалов.**

## Введение

В настоящее время одними из наиболее перспективных технологий очистки природных и сточных вод являются технологии на основе комбинированных окислительных процессов («Advanced Oxidation Processes», АОР), заключающихся в окислении органического вещества генерированными высокорекреационными формами активированного кислорода, главным образом, гидроксильными (ОН) радикалами. Известно, что к АОР относится обработка воды ультрафиолетовым (УФ) излучением в присутствии сильных окислителей или катализаторов. В качестве источников УФ излучения в последние годы все более широкое применение находят эксимерные и эксиплексные лампы (эксилламп), излучающие в узкой полосе [1]. Тем не менее, большинство работ по окислению органических загрязнителей в воде с использованием эксилламп посвящено прямому УФ-фотолизу [2–7]. К настоящему времени опубликовано несколько работ по деструкции 4-хлорфенола с помощью АОР на основе эксилламп [8–10]. Выбор хлорфенолов в качестве модельных загрязнителей обусловлен их токсичностью для организмов, потенциальной мутагенной и канцерогенной активностью и низким концентрационным порогом (до 0,1 мкг/л), вызывающим неприятный запах и вкус воды. Исследования эффективности комби-

нированной окислительной деструкции хлорфенолов эксиллампами в зависимости от рН среды и количества образующихся при этом ОН радикалов ранее не проводились. Целью настоящей работы является сравнительное исследование эффективности деструкции орто-хлорфенола (2-ХФ) и пара-хлорфенола (4-ХФ) УФ излучением эксилламп в присутствии пероксида водорода (Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>) и без него при различных исходных значениях рН раствора. В работе также впервые проведено количественное определение образующихся при комбинированной обработке ОН радикалов.

## Материалы и методы исследования

Для исследования были взяты 2-ХФ и 4-ХФ фирмы «Merck», гексацианоферрат (II) калия и 4-аминоантипирин фирмы «Sigma-Aldrich», Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> (33 %, ООО «Техпром», г. Дзержинск). В качестве источников УФ излучения использовали КгCl- и ХеВr-эксилламп, излучающие при 222 и 282 нм, соответственно (Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск). В первой серии экспериментов проводили облучение раствора, содержащего 2-ХФ или 4-ХФ при исходной концентрации 20 мг/л, в присутствии Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> при условиях, использованных для прямого фотолиза [6]. Интенсивность падающего излучения КгCl- и ХеВr-эксилламп измерена ранее производителем с помощью фотодетектора («Hamamatsu Photonics КК») и составила 6,6 и 2,3 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> вносился в раствор непосредственно перед облучением для достижения концентрации 24,4, 74,0 и 132,2 мг/л, что соответствует мольному соотношению 1:4,6,

**Н.И. Воробьева,**  
аспирант,  
ФГБУН Байкальский  
институт природо-  
пользования  
Сибирского  
отделения Российской  
академии наук

**Г.Г. Матафонова\***,  
кандидат  
биологических наук,  
старший научный  
сотрудник, ФГБУН  
Байкальский институт  
природопользования  
Сибирского  
отделения Российской  
академии наук

**В.Б. Батоев,**  
доктор биологических  
наук, профессор,  
заведующий  
Аналитическим  
центром, ФГБУН  
Байкальский институт  
природопользования  
Сибирского  
отделения Российской  
академии наук

\* Адрес для корреспонденции: g.matafonova@gmail.com

1:14 и 1:25 (хлорфенол:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), соответственно. Исходную величину pH раствора довели до 2 или 11 внесением раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или NaOH и контролировали с помощью иономера И-16 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь). Остаточную концентрацию 2- и 4-ХФ в процессе разложения определяли колориметрическим методом по реакции с 4-аминоантипирином [11]. Величину химического потребления кислорода (ХПК) растворов хлорфенолов после УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> обработки определяли стандартным бихроматным методом [12].

Скорость образования ОН радикалов в системе «УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>» и их среднюю концентрацию в процессе облучения оценивали по скорости разложения *para*-хлорбензойной кислоты (п-ХБК) («ICN Biomedicals Inc», США), которую использовали в качестве «ловушки» ОН радикалов (1):

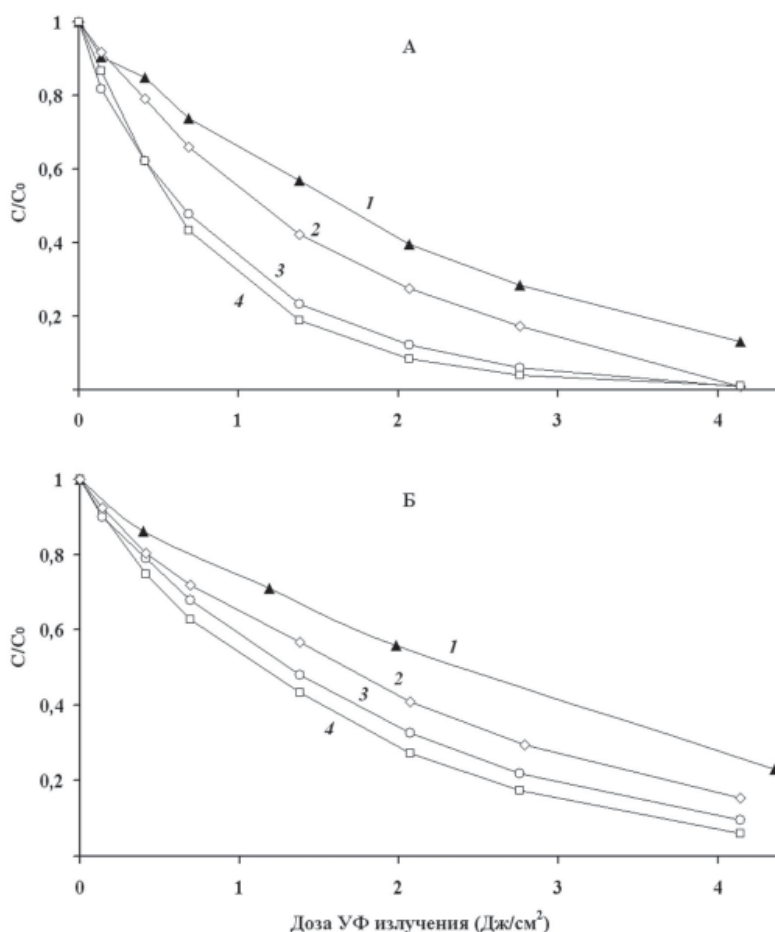
$$-d[\text{п-ХБК}]/dt = k_{\text{ОН, п-ХБК}}[\text{п-ХБК}][\text{ОН}]_{\text{ср}}, \quad (1)$$

где  $k_{\text{ОН, п-ХБК}}$  – константа скорости реакции п-ХБК с ОН радикалами,  $5 \times 10^9$  1/М с [13],  $[\text{ОН}]_{\text{ср}}$  – средняя концентрация ОН радикалов. Скорость образования радикалов рассчитывали как произведение  $[\text{ОН}]_{\text{ср}}$  и продолжительности облучения [14, 15]. С этой целью во второй серии экспериментов проводили облучение раствора п-ХБК при аналогичных условиях. Остаточную концентрацию п-ХБК в процессе облучения определяли методом ВЭЖХ с детектированием при 235 нм на хроматографе «Agilent 1100» (США). Элюирование осуществляли со скоростью 0,5 мл/мин на колонке «BDS Hypersil C18» (4,6 × 250 мм) с использованием смеси метанола и воды в качестве подвижной фазы (60:40 об. %).

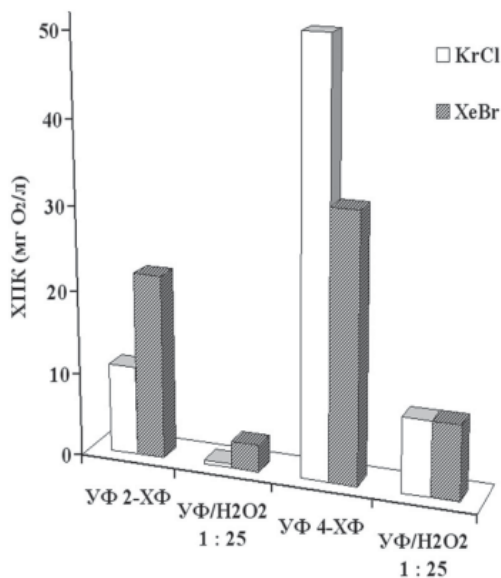
## Результаты и их обсуждение

**Н**а первом этапе оценены скорости деструкции псевдо-первого порядка 2- и 4-ХФ при исходном значении pH раствора (5,6–5,7) и мольных соотношениях 1:4,6, 1:14 и 1:25 (хлорфенол:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Установлено, что по разложению исходного хлорфенола более высокие скорости комбинированного окисления по сравнению с прямым фотолизом наблюдались при использовании обеих эксилламп только для 2-ХФ. На *рис. 1* представлены зависимости соотношения остаточной концентрации (С) и исходной концентрации (С<sub>0</sub>) 2-ХФ от дозы УФ излучения эксилламп. Константы скорости разложения 2-ХФ обеими эксиллампами при мольном соотношении 1:25 были в 2–2,4 раза

выше найденных ранее для прямого фотолиза, без участия окислителя. В случае 4-ХФ, скорости деструкции без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и в его присутствии были одинаковыми при всех использованных мольных соотношениях. Тем не менее, в результате комбинированной окислительной обработки 4-ХФ при мольном соотношении 1:25 и дозе 4,1 Дж/см<sup>2</sup> наблюдалось существенное снижение ХПК очищаемой воды по сравнению с прямым фотолизом, что свидетельствует о разложении его фотопродуктов. Облучение же раствора 2-ХФ при этих условиях обеспечило практически полную его минерализацию (*рис. 2*). Эффективное мольное соотношение 1:25 согласуется с результатами работы [8] по деструкции 4-ХФ эксиллампами в водном растворе без перемешивания и значительно ниже оптимального соотношения (1:75 и 1:150), найденного ранее для случая облучения ртутной лампой низкого давления (254 нм) [16]. Установлено, что при концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 132,2 мг/л, соответствующей мольному соотношению 1:25, достигались максимальные скорости образования ОН радикалов (*рис. 3*). Причем более высокая скорость образования



**Рис. 1.** Зависимости  $C/C_0$  от дозы УФ излучения K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (А) и ХеВr (Б) эксилламп при прямом фотолизе (1) и комбинированной деструкции 2-ХФ при мольном соотношении 2-ХФ и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:4,6 (2), 1:14 (3) и 1:25 (4).



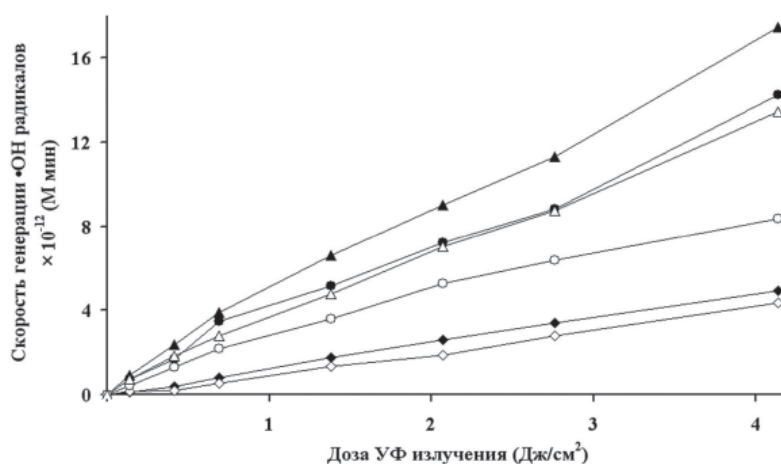
**Рис. 2.** ХПК растворов 2-ХФ и 4-ХФ после прямого фотолиза (УФ) и комбинированной деструкции (УФ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>) при мольном соотношении 1:25 и дозе УФ излучения 4.1 Дж/см<sup>2</sup>.

ОН радикалов при одной и той же дозе УФ излучения наблюдалась при использовании KrCl-эксилампы ( $1,8 \times 10^{-11}$  М мин или  $3,1 \times 10^{-7}$  мг мин/л, доза 4,1 Дж/см<sup>2</sup>). Полагаем, что это обусловлено более высоким коэффициентом экстинкции Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> при 222 нм, чем при 282 нм (максимум поглощения молекул Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> ~220 нм). Найденная скорость на два порядка превышает установленные ранее при УФ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> обработке воды с помощью ртутной лампы среднего давления ( $1,2-2,6 \times 10^{-13}$  М мин или  $2-4,5 \times 10^{-9}$  мг мин/л) [15]. Максимальные скорости генерации ОН радикалов при дозе 4.1 Дж/см<sup>2</sup> и концентрации пероксида 132,2 мг/л (1:25) коррелируют с наименьшими значениями ХПК после комбинированной обработки 2- и 4-ХФ при этих же условиях (рис. 2).

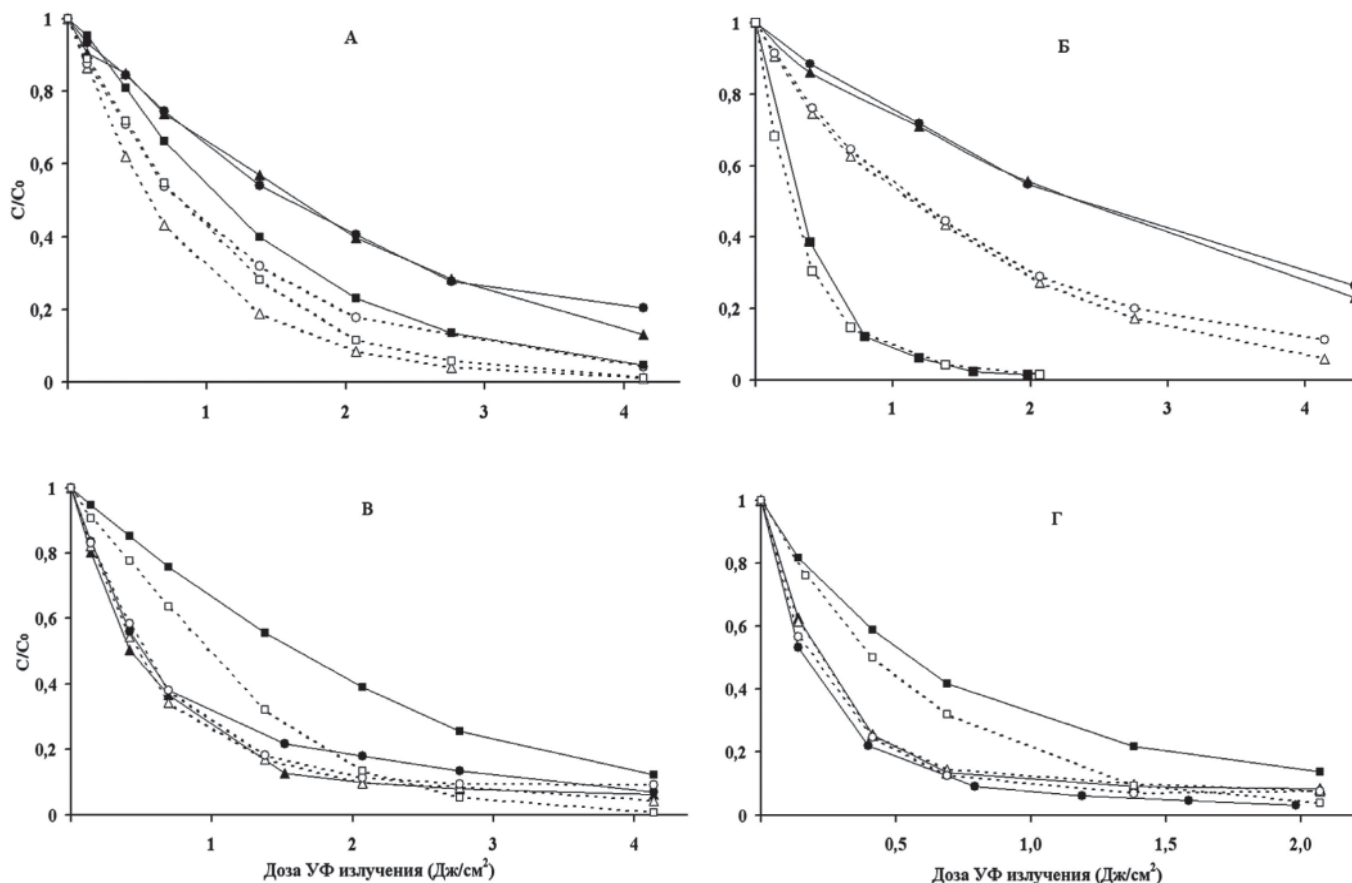
На втором этапе изучено влияние исходной величины рН раствора на эффективность комбинированного окисления 2- и 4-ХФ при мольном соотношении 1:25. Как известно, при рН < рКа (рКа = 8,5 (2-ХФ), 9,4 (4-ХФ)) монохлорфенолы в водном растворе находятся, преимущественно, в молекулярной форме, а при рН > рКа – в диссоциированной форме [17]. Из рис. 4 видно, что эффективность деструкции 2-ХФ KrCl-эксилампой в присутствии Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> при рН 2 и 11 также выше, чем при прямом фотолизе при этих же значениях рН раствора. Сравнение полученных результатов с литературными данными об эффективности УФ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> обработки с применением других УФ источников и типов фотореакторов затрудняет тот факт, что в них деструктивный эффект выражен в виде зависимостей концентрации разлагае-

мого соединения от продолжительности облучения, а не от примененной дозы излучения. Несмотря на это, нами предпринята попытка сопоставить общие закономерности. Так, более высокая эффективность комбинированного окисления молекулярной формы 2-ХФ при рН 2 KrCl- и XeBr-эксилампой по сравнению с прямым фотолизом согласуется с данными, полученными ранее при рН 2,5 [18] ( $C_0 = 51,4$  мг/л (0,4 мМ), [2-ХФ]:[Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>] = 1:10, ртутная лампа низкого давления, 254 нм) и при рН 3 [19] ( $C_0 = 197,1$  мг/л (1,53 мМ), [2-ХФ]:[Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>] = 1:5, ртутная лампа низкого давления). При этом эффект УФ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> обработки для окисления анионной формы 2-ХФ в этих работах при рН 9 [18] и 11 [19] не был обнаружен. Это подтверждено нами только при использовании XeBr-эксилампы (рис. 4Б). Полученные результаты позволяют предположить, что анионы 2-ХФ труднее подвергаются атаке ОН радикалов.

В отличие от 2-ХФ, преимущество комбинированного окисления 4-ХФ обеими эксилампами было установлено только для анионной формы при рН 11 (рис. 4В и 4Г), что указывает на высокую скорость взаимодействия анионов 4-ХФ с ОН радикалами. Напротив, скорости окисления молекулярной формы 4-ХФ при рН 2 без Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и в его присутствии были сравнимыми, что согласуется с литературными данными по окислению молекулярной формы 4-ХФ при исходном рН ( $C_0 = 100, 250$  мг/л, [4-ХФ]:[Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>] = 1:25, KrCl-эксилампа) [8] и при рН 2 ( $C_0 = 38,6$  мг/л (0,30 мМ), [4-ХФ]:[Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>] = 3:5, ртутная лампа высокого давления) [20, 21]. Эффект комбинированного окисления анионной формы 4-ХФ при рН 9,5 и 11 ртутной лампой (254 нм) ранее не отмечался [16, 18].



**Рис. 3.** Скорость генерации гидроксильных радикалов при различных мольных соотношениях и дозах УФ излучения: ◆ KrCl (1:4,6), ◇ XeBr (1:4,6), ● KrCl (1:14), ○ XeBr (1:14), ▲ KrCl (1:25), △ XeBr (1:25).



## Заключение

**К**омбинированное окисление орто- и пара-хлорфенола в молекулярной форме УФ излучением KrCl- и XeBr-эксилламп при мольном соотношении 1:25 и дозе 4,1 Дж/см<sup>2</sup> обеспечивает практически полную минерализацию исходных загрязнителей. Впервые экспериментально подтверждено образование гидроксильных радикалов при облучении воды эксиллампами в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования эксилламп в комбинированных окислительных технологиях очистки и обеззараживания воды.

Авторы выражают благодарность д.б.н., проф. Цыренову В.Ж. (Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления) за предоставленную возможность проведения анализа методом ВЭЖХ.

## Литература

1. Sosnin E.A. Applications of capacitive and barrier discharge excilamps in photoscience / E.A. Sosnin, T. Oppenländer, V.F. Tarasenko // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2006. № 7. P. 145-163.

**Рис. 4.** Сравнительная эффективность прямого фотолиза (УФ) и комбинированной деструкции (УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) хлорфенолов в молекулярной (pH 5,6-5,7 и 2) и анионной форме (pH 11): 2-ХФ+KrCl (А), 2-ХФ+XeBr (Б), 4-ХФ+KrCl (В) и 4ХФ+XeBr (Г). ▲ pH 5,6–5,7 УФ, Δ pH 5,6–5,7 УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ● pH 2 УФ, ○ pH 2 УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ■ pH 11 УФ, □ pH 11 УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

2. Matafonova G. Degradation of chlorophenols in aqueous media using UV XeBr excilamp in a flow-through reactor / G. Matafonova, N. Christofi, V. Batoev, E. Sosnin // Chemosphere. 2008. № 70. P. 1124-1127.

3. Gómez M. Comparison of alternative treatments for 4-chlorophenol removal from aqueous solutions: Use of free and immobilized soybean peroxidase and KrCl excilamp / M. Gómez, G. Matafonova, J.L. Gómez, V. Batoev, N. Christofi // J. Hazard. Mater. 2009. № 169. P. 46-51.

4. Gómez M. Testing a KrCl excilamp as new enhanced UV source for 4-chlorophenol degradation: Experimental results and kinetic model / M. Gómez, M.D. Murcia, J.L. Gómez, G. Matafonova, V. Batoev, N. Christofi // Chem. Eng. Process. 2010. № 49. P. 113-119.

5. Gómez M. Photodegradation of 4-chlorophenol using XeBr, KrCl and Cl<sub>2</sub> barrier-discharge excilamps: A comparative study / M. Gómez, M.D. Murcia, N. Christofi, E. Gómez, J.L. Gómez // Chem. Eng. J. 2010. № 158. P. 120-128.

6. Батоев В.Б. Прямой фотолиз хлорфенолов в водных растворах ультрафиолетовым излучением эксилламп / В.Б. Батоев, Г.Г. Матафонова, Н.И. Филиппова // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 3. С. 415-419.

7. Tchaikovskaya O.N. The phototransformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid under KrCl and XeBr excilamps irradiation in water / O.N. Tchaikovskaya, E.A. Karetnikova, I.V. Sokolova, G.V. Mayer, D.A. Shvornev // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2012. № 228. P. 8-14.

8. Gómez M. Enhancement of 4-chlorophenol photodegradation with KrCl excimer UV lamp by adding hydrogen peroxide / M. Gómez, M.D. Murcia, E. Gómez, J.L. Gómez, R. Dams, N. Christofi // Separ. Sci. Technol. 2010. № 45. P. 1603-1609.

9. Gómez M. A KrCl exciplex flow-through photoreactor for degrading 4-chlorophenol: Experimental and modelling / M. Gómez, M.D. Murcia, J.L. Gómez, E. Gómez, M.F. Maximo, A. Garcia // Appl. Catal. B: Environ. 2012. № 117-118. P. 194-203.

10. Murcia M.D. A new substrate and by-product kinetic model for the photodegradation of 4-chlorophenol with KrCl exciplex UV lamp and hydrogen peroxide / M.D. Murcia, M. Gómez, E. Gómez, J.L. Gómez, A.M. Hidalgo, N. Christofi // Chem. Eng. J. 2012. № 187. P. 36-44.

11. Greenberg A.E. Standard methods for the examination of water and wastewater / A.E. Greenberg, L.S. Clesceri, A.D. Eaton. Washington D.C.: APHA AWWA WEF, 1992.

12. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. ПНД Ф 14.1:2.100-97, М.: Госкомитет РФ по охране окружающей среды, 2004. 13 с.

13. Elovitz M. Hydroxyl radical/ozone ratios during the ozonation processes. I. The Rct

**Ключевые слова:**

хлорфенол,  
ультрафиолетовые  
эксилампы,  
пероксид водорода

Concept / M. Elovitz, U. von Gunten // Ozone Sci. Eng. 1999. № 221. P. 239-260.

14. Cho M. Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection / M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon // Water Res. 2004. № 38. P. 1069-1077.

15. Mamane H. Inactivation of E. coli, B. subtilis spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation / H. Mamane, H. Shemer, K.G. Linden // J. Hazard. Mater. 2007. № 146. P. 479-486.

16. Çatalakaya E.Ç. Photochemical degradation and mineralization of 4-chlorophenol / E.Ç. Çatalakaya, U. Bali, F. Sengül // Environ. Sci. Pollut. Res. 2003. № 10. P. 113-120.

17. Rayne S. Mechanistic aspects regarding the direct aqueous environmental photochemistry of phenol and its simple halogenated derivatives. A review / S. Rayne, K. Forest, K.J. Friesen // Environ. Int. 2009. № 35. P. 425-437.

18. Hirvonen A. Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution / A. Hirvonen, M. Trapido, J. Hentunen, J. Tarhanen // Chemosphere. 2000. № 41. P. 1211-1218.

19. Shen Y-Sh. The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and U.V./H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes / Y-Sh. Shen, Y. Ku, K-Ch. Lee // Water Res. 1995. № 29. P. 907-914.

20. Benitez F.J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes / F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, J.L. Acero, F.J. Rubio // Chemosphere. 2000. № 41. P. 1271-1277.

21. Benitez F.J. Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals / F.J. Benitez, Beltran-Heredia, J.L. Acero, F.J. Rubio // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2001. № 76. P. 312-320.

N.I. Vorobieva, G.G. Matafonova, V.B. Batoev

## COMBINED OXIDATIVE DEGRADATION OF ORTHO-AND PARA-CHLOROPHENOL IN WATER BY ULTRAVIOLET RADIATION

A comparative study of the effectiveness of direct photolysis and combined oxidative degradation of ortho- and para-chlorophenol in aqueous solution by ultraviolet radiation KrCl (222 nm) and XeBr (282 nm) excimer lamps in the presence of hydrogen peroxide has been carried out. In the combination treatment a high degree of pollutant mineralization was achieved and generation of hydroxyl radicals was confirmed.

**Key words:** chlorophenol, ultraviolet excilamps, hydrogen peroxide