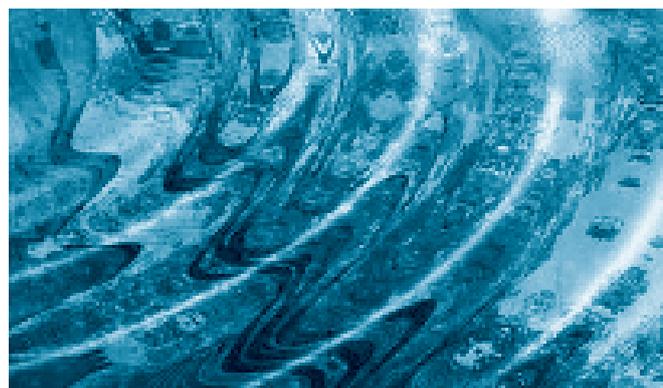


ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ деструкция ФЕНОЛА при СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ОЗОНА и ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Исследованы процессы окислительной деструкции модельного раствора фенола в присутствии озона и пероксида водорода. Установлено, что введение в раствор микродобавок пероксида водорода способствует увеличению степеней (до 99,9 %) и скоростей окисления фенола. Показано, что в окислительной деструкции фенола принимают участие кислородсодержащие активные частицы, образующиеся в объёме раствора. Приведены спектры электронного поглощения фенола до и после окислительной деструкции.



Введение

Развитие промышленности и сельского хозяйства приводит к увеличению загрязнения окружающей среды (в частности, загрязнению гидросферы) различными токсичными веществами, приводя к превышению естественного уровня их концентрации. Множество токсичных соединений, попадая в водные ресурсы, вызывают ухудшение состояния акваторий, гибель их флоры и фауны, делают воду непригодной к использованию как для хозяйственно-питьевых, так и культурно-бытовых нужд.

К числу наиболее опасных загрязняющих воду веществ, наряду с ионами тяжёлых металлов, нефтепродуктами, поверхностно-активными веществами и полиароматическими соединениями, относится фенол и его производные, являющиеся трудноокисляемыми соединениями. Фенолсодержащие сточные воды образуются на предприятиях целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей, пищевой промышленности, кожевенных, химических, коксохимических, нефтехимических производств и др. При по-

Н.А. Иванцова*, кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

М.С. Петрицева, студентка, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

паданию в водоём даже незначительного количества фенольных соединений происходит снижение самоочищающей способности водного объекта.

Проблема очистки сточных вод от фенола достаточно актуальна в связи с тем, что воды имеют разный химический состав, различные рН и температуру. В настоящее время ведётся поиск новых, эффективных методов очистки воды от фенола. Весьма перспективными способами решения проблемы очистки фенолсодержащих сточных вод являются окислительные методы, где в качестве окислителей применяются хлорсодержащие соединения, соединения марганца, озон, пероксид водорода, реактив Фентона и др. [1]. В настоящее время усиливается интерес к процессам глубокого окисления токсичных органических соединений, так называемым усовершенствованным окислительным методам (Advanced Oxidation Methods — AOMs), в основе которых лежат реакции окислительной деструкции, инициированные гидроксильными радикалами [2, 3]. Термин AOMs ввёл William F. Glase ещё в 1987 г. [4]. К подобным методам относятся совместное использование озона и пероксида водорода (O_3/H_2O_2), а также озона и УФ-излучения ($O_3/УФ$), пероксида водорода в присутствии

*Адрес для корреспонденции: ivantsova.natalya@gmail.com

ионов металлов переменной валентности (Фентон-процесс) и др. В их основе лежат реакции окислительной деструкции, инициированные гидроксильными радикалами, взаимодействие которых с органическими соединениями характеризуется достаточно высокими константами скоростей 10^7 – 10^{10} $M^{-1}\cdot c^{-1}$ [5]. Кроме того, главной особенностью таких окислительных методов является то, что они основаны на двух последовательных стадиях — генерировании активных частиц и их взаимодействии с загрязняющими веществами, растворенными в воде. Однако целостного представления об эффективности использования усовершенствованных окислительных методов в целях деструкции фенолпроизводных соединений нет. Кроме того, реализация таких методов невозможна без знания механизмов деструкции, позволяющих смоделировать их поведение в процессе воздействия на них различного рода окислителей.

Целью работы являлось исследование процессов окислительной деструкции модельных водных растворов фенола под воздействием озона и комбинации O_3/H_2O_2 .

Задачами работы являлось:

- установление влияния соотношения реагентов на окислительную деструкцию фенола;
- определение степеней и скоростей окислительной деструкции фенола как при индивидуальном озонировании (O_3), так и при комбинации O_3/H_2O_2 .

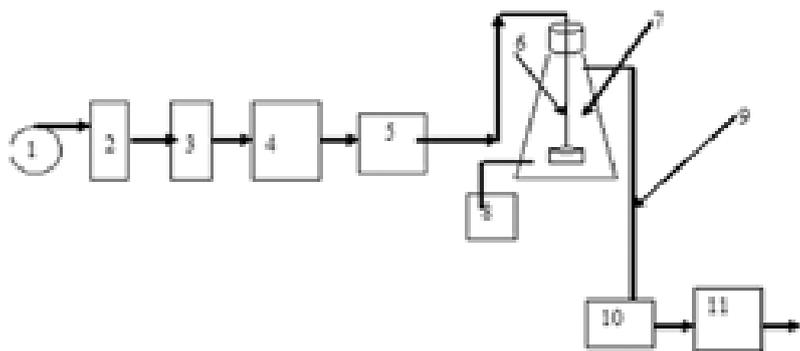


Рис. 1. Схема лабораторной установки по озонированию фенола.

- 1 — компрессор, 2 — кислородный концентратор,
- 3 — ротаметр, 4 — генератор озона, 5 — озонметр,
- 6 — распределитель озона, 7 — реактор, 8 — колба для отбора проб, 9 — отвод остаточного озона, 10 — сосуд с гопкалитом для разложения озона, 11 — водоструйный насос.

Ключевые слова: фенол, окисление, деструкция, озон, пероксид водорода

Материалы и методы исследования

Исходную концентрацию модельного раствора фенола (C_6H_5OH) варьировали в диапазоне от 0,5 до 60 мг/л (рН 6,4). Содержания фенола в исследуемой воде определяли фотометрическим методом, основанным на образовании соединений фенола, его производных и гомологов с 4-аминоантипирином (1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолон) в присутствии гексацианоферрата калия $[K_3Fe(CN)_6]$ и персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ при рН 10 [6]. Спектры электронного поглощения фенолов получены на оборудовании (спектрофотометр GBC Cintra 303) центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Окисление модельных растворов фенола объемом 150 мл проводили на лабораторной установке (рис. 1), где в качестве источника озона использовали генератор ОБ-30 с номинальной производительностью 30 г/ч и концентрацией озона в газовой фазе от 1 до 100 г/м³. К озонатору был подключен концентратор кислорода, концентрирующий в газо-воздушной смеси кислород, далее отправляющийся на синтез озона (по типу барьерного разряда). Для стабильной работы озонатора необходимо поддерживать постоянную температуру, в связи с чем к системе был подключён охлаждающий водоток. Производительность озонатора держится около значения $5\pm 0,5$ г O_3 /ч. В экспериментах концентрация озона на входе в реактор ($[O_3]$) варьировали от 5 до 45 г/м³, расход газа (q) от 0,5 до 3,5 л/мин (что соответствовало расходу от 0,1 до 0,2 г O_3 /л·мин). Для интенсификации процесса озонирования в обрабатываемые растворы фенола добавляли пероксид водорода (H_2O_2) с различными концентрациями в пробе от 0,005 до 0,1 г/л.

Результаты и их обсуждение

Концентрация озона на входе в реактор играет важную роль в окислительной деструкции водного раствора фенола. На рис. 2 представлены экспериментальные результаты по степеням окисления (α , %) фенола (с начальными концентрациями $[C_6H_5OH]$ 10 мг/л и $[C_6H_5OH]$ 25 мг/л) при различных дозах озона (г/м³), вводимых в реактор. Определено, что при увеличении концентрации озона на входе в реактор от 5 до 45 г/м³ степень окисления возрастает от

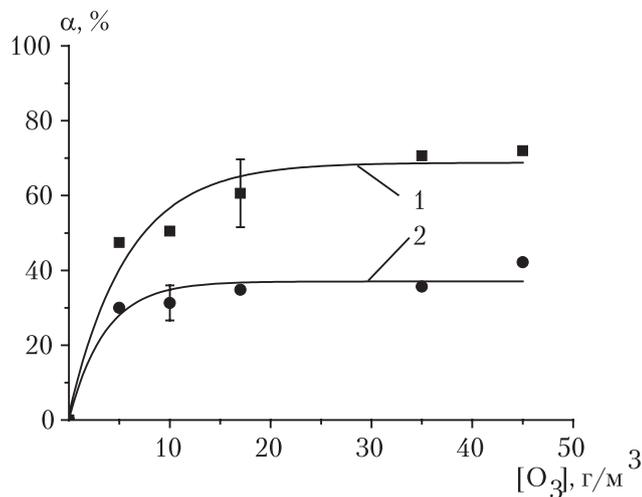


Рис. 2. Зависимость степени окисления фенола при озонировании от концентрации озона на входе в реактор ($[O_3]$, г/м³) при времени обработки 30 с. 1 – $[C_6H_5OH] = 10$ мг/л; 2 – $[C_6H_5OH] = 25$ мг/л.

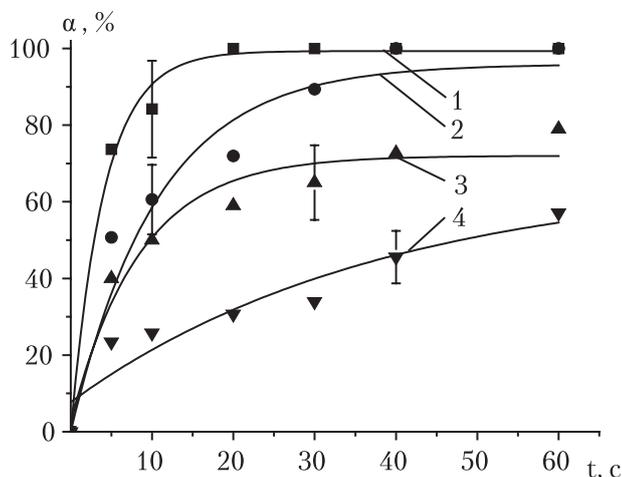


Рис. 3. Зависимость степени окисления фенола от времени озонирования, $[O_3] = 35$ г/м³. 1 – $[C_6H_5OH] = 2$ мг/л; 2 – $[C_6H_5OH] = 5$ мг/л; 3 – $[C_6H_5OH] = 10$ мг/л; 4 – $[C_6H_5OH] = 30$ мг/л.

30 до 42 % при $[C_6H_5OH] = 25$ мг/л и от 47 до 76 % при $[C_6H_5OH] = 10$ мг/л. Выявлено, что для окисления фенола оптимальная концентрация озона составляет 30-35 г/м³ и последующие результаты получены при данном значении.

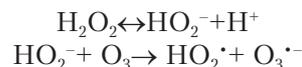
Обнаружено (рис. 3), что увеличение времени озонирования (t , с) водного раствора фенола оказывает существенное влияние на степень окисления. Установлено, что при увеличении времени контакта раствора фенола с озон-кислородной смесью степень окислительной деструкции экспоненциально возрастает независимо от исходной концентрации фенола. Данный факт, вероятно, связан не только с увеличением физическо-

го времени озонирования, но и увеличением количества образующихся в растворе кислородсодержащих окислительных агентов, способствующих разрушению молекулы фенола. Кроме того, установлено (рис. 3), что чем выше исходная концентрация фенола в воде, тем труднее окислить эту молекулу (т.е. степень окисления ниже). Так, например, при исходной концентрации фенола $[C_6H_5OH] = 5$ мг/л и времени озонирования 30 с степень окисления (α , %) составляет 85 %, а уже при $[C_6H_5OH] = 30$ мг/л – $\alpha = 34$ %.

Известно [7], что озон быстрее реагирует с определенными типами ароматических соединений, например, содержащими электронодонорные заместители, такие, как гидроксильная группа в феноле. Прямой путь реакции фенола с озоном в воде можно представить в виде схемы 1.

По большому счету, прямое озонирование имеет место, если радикальные реакции ингибированы озоном в воде. Это означает, что вода либо не содержит соединений, которые инициируют цепную реакцию (инициаторов), либо содержит много соединений, которые очень быстро обрывают цепную реакцию (поглотителей). С увеличением концентрации поглотителей механизм окисления стремится к прямому пути. Поэтому наличие в обрабатываемой озоном воде как неорганических, так и органических соединений играет важную роль.

Для интенсификации процесса озонирования возможно введение в систему различных окислителей – например, пероксида водорода, который реагирует с озоном, когда он находится в виде анионов HO_2^- . Скорость реакции системы O_3/H_2O_2 зависит от исходной концентрации обоих окислителей [7]:



Взаимодействие озона с недиссоциированным пероксидом водорода незначительно. Реакция продолжается по косвенному пути, описанному выше, в результате чего образуются ОН-радикалы.

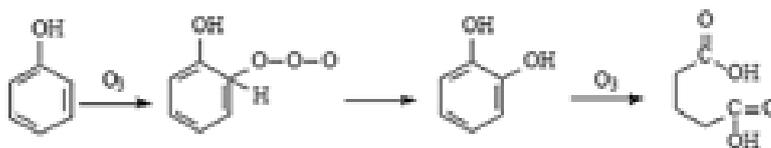


Схема 1. Прямой путь реакции фенола с озоном в воде.

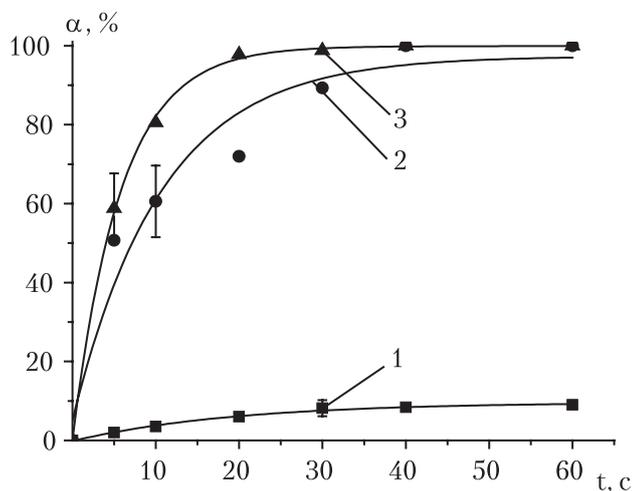
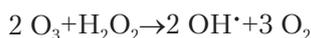


Рис. 4. Зависимость степени окисления фенола ($C_{\text{ф}} = 5 \text{ мг/л}$) от времени обработки.

1 — окисление только пероксидом водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01 \text{ г/л}$); 2 — окисление только озоном ($[\text{O}_3] = 35 \text{ г/м}^3$); 3 — окисление $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01 \text{ г/л}$, $[\text{O}_3] = 35 \text{ г/м}^3$).

В итоге из двух молекул озона образуются два $\text{OH}\cdot$ -радикала:



Гидроксил радикалы, в свою очередь, способствуют окислению органических соединений, которые образуются в процессе деструкции фенола. $\text{OH}\cdot$ -радикалы имеют значительно больший окислительный потенциал (2,80 В) по сравнению с другими кислородсодержащими окислителями. Например, окислительный потенциал для озона составляет 2,07 В; для пероксида водорода — 1,77 В; для атомарного кислорода — 2,42 В; для кислорода — 1,23 В.

Таблица 1

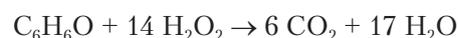
Скорости окислительной деструкции фенола (v , $\text{мкмоль}/(\text{л}\cdot\text{с})$)

Метод окислительной деструкции	Скорость, $\text{мкмоль}/(\text{л}\cdot\text{с})$
Окисление только пероксидом водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01 \text{ г/л}$)	0,12
Окисление только озоном ($[\text{O}_3] = 35 \text{ г/м}^3$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 2 \text{ мг/л}$)	7,1
Окисление только озоном ($[\text{O}_3] = 35 \text{ г/м}^3$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 5 \text{ мг/л}$)	5,6
Окисление только озоном ($[\text{O}_3] = 35 \text{ г/м}^3$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 10 \text{ мг/л}$)	3,7
Окисление только озоном ($[\text{O}_3] = 35 \text{ г/м}^3$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 30 \text{ мг/л}$)	1,9
Окисление $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01 \text{ г/л}$; $[\text{O}_3] = 35 \text{ г/м}^3$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 5 \text{ мг/л}$)	9,1

Как только $\text{OH}\cdot$ -радикалы образуются в воде, они немедленно реагируют практически со всеми веществами, способными окисляться. Такая высокая эффективность и максимальная скорость реакции являются основой для устранения большого количества стойких загрязняющих веществ.

Для определения оптимальных доз реагентов для процесса окисления были проведены эксперименты по озонированию фенола с добавлением различных концентраций пероксида водорода ($0,005 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 0,1 \text{ г/л}$).

Согласно реакции концентрация пероксида водорода, необходимая для окисления фенола с концентрацией 2 мг/л, равна 0,014 г/л. Однако в реальных условиях такая концентрация окислителя оказалась недостаточной и степень окисления не превышала 10 %.



Экспериментально найдено, что для достижения высоких степеней окислительной деструкции (до 99,9 %) необходима концентрация пероксида водорода, равная 4 г/л (при времени обработки 60 мин), что почти в 300 раз превышает рассчитанную по стехиометрии.

Доказано, что введение микродобавок пероксида водорода позволяет увеличить степень окисления, независимо от исходной концентрации фенола в растворе, по сравнению с применением только озонирования. Кроме того, установлено, что с увеличением дозы пероксида водорода в 20 раз (с 0,005 до 0,1 г/л) концентрация фенола в обрабатываемом растворе при прочих равных условиях проведения эксперимента снижается в 1,5 раза.

Согласно рис. 4, при совместном действии озона (O_3) и пероксида водорода (H_2O_2) очистка происходит лучше (до 99,9 %), чем при использовании индивидуальных окислителей, что доказывает присутствие в обрабатываемом растворе кислородсодержащих окислительных агентов, способствующих ускорению реакции деструкции фенола.

Важным параметром в очистке воды от любых загрязняющих соединений является скорость окисления (v , $\text{мкмоль}/(\text{л}\cdot\text{с})$). Для нахождения скоростей деструкции фенола проводилась обработка кинетических кривых разложения исходных соединений с использованием программного обеспечения пакета Origin 8.0 (табл. 1). Установлено, что, во-первых, исходная концентрация фенола оказывает существенное влияние на ско-

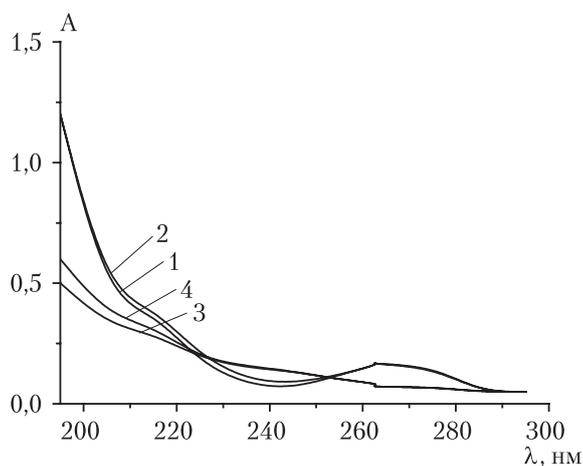


Рис. 5. Электронные спектры поглощения фенола ($C_n = 5$ мг/л). 1 — исходный раствор фенола ($C_n = 5$ мг/л); 2 — окисление только пероксидом водорода ($[H_2O_2] = 0,01$ г/л); 3 — окисление только озоном ($[O_3] = 35$ г/м³); 4 — окисление O_3/H_2O_2 ($[H_2O_2] = 0,01$ г/л, $[O_3] = 35$ г/м³).

рость окисления; во-вторых, скорость окисления при совместном воздействии озона и пероксида водорода выше в 1,6 раза, чем при окислении только озоном при одинаковых условиях обработки.

На качественном уровне с использованием спектрофотометра GBC Cintra 3 были получены электронные спектры поглощения водных растворов фенола в ультрафиолетовой области спектра (рис. 5). Эксперименты осуществляли в условиях, обеспечивающих максимальную деструкцию фенола с исходной концентрацией 5 мг/л. Совместное воздействие озона и пероксида водорода приводит к более глубокому разложению фенола (линия 4). Применение только пероксида водорода при окислении фенола не приводит к деструкции, о чём свидетельствует неизмен-

ность ярко выраженных полос поглощения на электронных спектрах с максимумом при 260 нм, отвечающим бензольной группировки.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что комбинированное воздействие озона и пероксида водорода (O_3/H_2O_2) позволяет получать высокие степени (до 99,9 %) и скорости окисления фенола. Установлено, что исходные концентрации реагентов в системе оказывают существенное влияние на окислительную деструкцию фенола. Теоретически предположено, что в окислении фенола участвуют не только непосредственно озон и пероксид водорода, но и образующиеся в объёме раствора кислородсодержащие активные частицы (в частности, O_3 , H_2O_2 , OH^\cdot , HO_2^\cdot , $-O-O-$). На качественном уровне проведена оценка полноты деструкции фенола озоном, пероксидом водорода и совместным воздействием озона и пероксида водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-08-31059 мол_а.

Литература

1. Ветошкин А.Г. Теоретические основы защиты окружающей среды. М.: Изд-во Высшая школа, 2008. 397 с.
2. Poyatos J.M. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art / J.M. Poyatos, M.M. Munio, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio // Water Air Soil Poll. 2010. №205. P. 187-204.



3. Желовицкая А.В. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в растворах химическим и электрохимическим методами / А.В. Желовицкая, Е.А. Ермолаева, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. 2008. №6. С. 211-229.
4. Glase W.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet // Ozone Sci Eng. 1987. №9. V. 4. P. 335-352.
5. Высоцкая Н.А. Реакционная способность радикалов $\cdot\text{OH}$, $\text{O}^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений // Успехи химии. 1973. Т. 42. Вып. 10. С. 1843-1853.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
7. Gottschalk C. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications / C. Gottschalk, J.A. Libra, A. Saupé. Wiley-VCH, Weinheim, 2010. 378 p.

N.A. Ivantsova, M.S. Petrishcheva

OXIDATIVE PHENOL DEGRADATION UNDER COMBINED ACTION OF OZONE AND HYDROGEN PEROXIDE

Processes of oxidative degradation of phenol model solution in the presence of ozone and hydrogen peroxide were studied. It was found that addition of micro-quantity of hydrogen peroxide increases phenol oxidation rate and level (up to 99.9%). It was shown that oxygen-containing active particles forming in solution are involved in the oxidative phenol degradation. Spectra of phenol electronic absorption before and after oxidative degradation are shown.

Key words: phenol, oxidation, degradation, ozone, hydrogen peroxide