

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ КИСЛОРОДОМ И ОЗОНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2025 г. А. В. Леванов<sup>а, \*</sup>, А. В. Лапина<sup>б</sup>, О. Я. Исайкина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>б</sup>Филиал МГУ имени М. В. Ломоносова в г. Баку, Баку, Азербайджан

\* e-mail: levanovav@my.msu.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 30.05.2024 г.

Принята к публикации 03.06.2024 г.

Выполнено экспериментальное исследование минерализации щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и некоторых других устойчивых к окислению органических соединений в водном растворе под действием кислорода, озона и ультрафиолетового излучения. Обнаружено, что в кислых растворах  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  не окисляется под действием озона или при УФ-облучении в присутствии кислорода; при одновременном воздействии  $\text{O}_3 + \text{УФ}$  наблюдается окисление с малой скоростью. Изучена возможность фотокатализа процесса минерализации ионами  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ , или  $\text{IO}_3^-$ . Наиболее эффективным фотокатализатором являются ионы  $\text{Fe}^{3+}$ : в их присутствии и при УФ-облучении происходит достаточно быстрое окисление щавелевой кислоты до  $\text{CO}_2$  как под действием  $\text{O}_3$ , так и  $\text{O}_2$ . Найдены условия максимальной конверсии озона при фотоминерализации щавелевой кислоты. Показана возможность окислительной деструкции более устойчивого к окислению субстрата – уксусной кислоты – при озонировании и УФ-облучении раствора с добавками  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

*Ключевые слова:* щавелевая кислота, озон, УФ-облучение, фотокатализ, минерализация

DOI: 10.31857/S0044453725020228, EDN: DCPHUF

### ВВЕДЕНИЕ

При очистке воды различного назначения часто возникает задача удаления из нее растворенных органических примесей [1–3]. Этого можно достигнуть путем их минерализации, то есть полного окисления органических веществ до диоксида углерода и воды. В ряде производств требуется удаление из различных технологических растворов щавелевой кислоты [4, 5]. В частности, полная минерализация щавелевой кислоты необходима при переработке жидких радиоактивных отходов, образующихся в ходе утилизации отработанного ядерного топлива и при дезактивации оборудования [6–8]. Если исходить из критерия минимизации отходов процесса, то наиболее предпочтительными окислительными реагентами являются молекулярный кислород и озон [9]. По химической активности озон намного превосходит молекулярный кислород, однако в условиях водоочистки даже озон взаимодействует со многими органическими веществами весьма медленно, так что окисление практически не происходит. В связи с этим возникает проблема разработки эффективных процессов окисления, то есть интенсификации процессов минерализации

органических веществ в водном растворе под действием озона и/или молекулярного кислорода [9]. Наиболее распространенным модельным субстратом при решении этой проблемы является та же щавелевая кислота, поскольку ни сама кислота, ни ее анионы напрямую не взаимодействуют с молекулами  $\text{O}_3$  или  $\text{O}_2$  [10]. Также в качестве модельного субстрата может быть рассмотрена уксусная кислота, поскольку она еще более устойчива к окислению по сравнению с щавелевой [9, 10].

Задачей настоящей работы является экспериментальное исследование кинетики минерализации щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и других устойчивых к окислению органических соединений в водном растворе под действием кислорода, озона и ультрафиолетового излучения, причем для интенсификации процессов окисления используются гомогенные катализаторы. Цели работы: 1) поиск эффективных фотокатализаторов процесса минерализации; 2) изучение зависимостей скорости процесса от значимых экспериментальных факторов: концентраций фотокатализатора и щавелевой кислоты в реакционном растворе и озона в исходной смеси газов; 3) определение условий

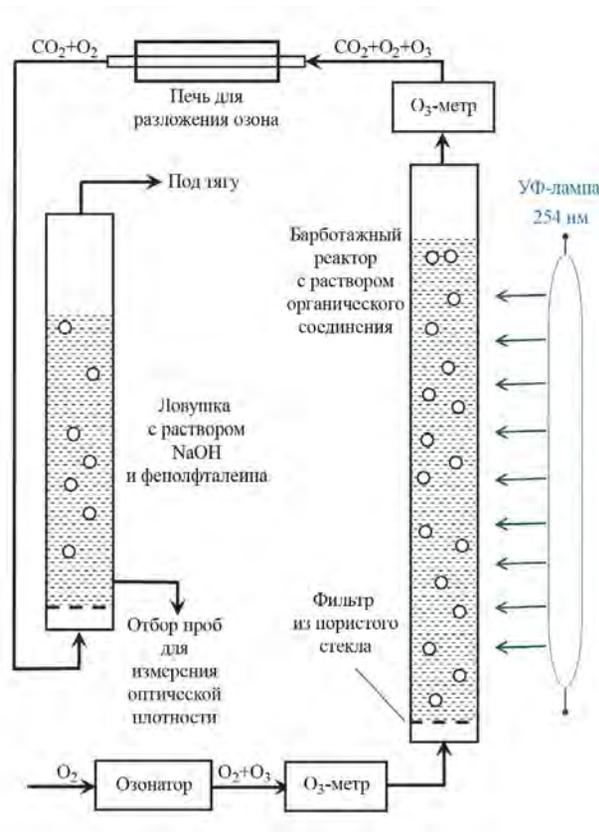


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

эффективной минерализации устойчивых к окислению органических соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В большинстве экспериментов реакционные растворы содержали 0.01–0.2 М щавелевой кислоты и  $3 \times 10^{-4}$  –  $5 \times 10^{-3}$  М ионов Fe(III); в некоторых случаях в них дополнительно прибавляли 0.01–0.3 М уксусной кислоты или ~0.1 М метилового или *n*-бутилового спиртов. Фотокаталитическая активность ионов  $Mn^{2+}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $BrO_3^-$  или  $IO_3^-$  оценивалась по степени возрастания в их присутствии скорости минерализации 0.2 М щавелевой кислоты. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду и реагенты: щавелевая кислота дигидрат  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  “х.ч.”, сульфат марганца (II) пентагидрат  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  “ч.д.а.”, перманганат калия  $KMnO_4$  фармакопейный, нитрат железа (III) нонагидрат  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  “ч.д.а.”, сульфат кобальта (II) гептагидрат  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  “ч.д.а.”, бромат калия  $KBrO_3$  “ч.д.а.”, иодат калия  $KIO_3$  “ч.д.а.”.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Озон синтезировали в лабораторном озонаторе барьерного разряда из кислорода – газа

“ос.ч.”; во всех экспериментах скорость потока кислорода  $v = 0.35$  л/мин = 21 л/ч (ст.у.). Концентрацию озона контролировали на выходе из озонатора и выходе из реактора с помощью фотометрических озонметров Медозон-254/5; на выходе из озонатора она составляла 8–31 г/м<sup>3</sup> (0.4–1.5 об. %). Необходимо отметить, что когда в настоящей работе речь идет об озонировании или обработке озонем, то подразумевается обработка озono-кислородной смесью с указанным выше содержанием озона.

Обработку растворов щавелевой кислоты озонированным кислородом или чистым кислородом осуществляли в барботажном реакторе; объем реакционного раствора  $V_{\text{реак}} = 0.25$ –0.4 л. Рабочая часть реактора представляла собой трубку из оптического кварца (внутренний диаметр 3 см, высота 50 см), прозрачного для УФ-излучения. К ее нижней части на шлифе была присоединена короткая стеклянная трубка с впаянным в дно фильтром из пористого стекла. Через этот фильтр поступали исходные газы. Раствор находился над фильтром, высота столба жидкости составляла от 25 до 45 см в зависимости от ее объема. Такая конструкция обеспечивала дробление газового потока на большее количество мелких пузырьков и эффективный контакт газа с жидкостью. Газовые коммуникации были сделаны из тefлонового или медицинского поливинилхлоридного шлангов. Специальными опытами было установлено, что разложение материала шлангов под действием озона не происходит.

Реактор облучался ультрафиолетовой бактерицидной ртутной лампой низкого давления с длиной волны излучения 254 нм; использовались лампы Philips TUV 30 W, Philips TUV 55 W или АНЦ 100/32 (ООО ТД “Лит”), потребляемая мощность соответственно 30, 55 или 100 Вт. Лампа была расположена вертикально параллельно реактору, расстояние от лампы до реактора составляло 30–35 мм. Для защиты от ультрафиолетового излучения реактор и лампа были помещены в специальный “домик” из плотного картона. Под действием излучения лампы происходил небольшой нагрев реакционного раствора от комнатной температуры (~20°C) до ~25°C. Также было выполнено несколько экспериментов, в которых облучение осуществлялось компактной люминесцентной лампой черного стекла Camelion Classic LH26-FS/BLB/E27 с длиной волны излучения 365 нм и потребляемой мощностью 26 Вт.

Регистрацию УФ-видимых спектров проб реакционного раствора в диапазоне 190–1100 нм выполняли на спектрофотометре Agilent-8453.

Число фотонов, попадающих в реакционный раствор (интенсивность излучения  $I_{\text{abs}}$ ), оценивали методом ферриоксалатной химической актинометрии [11–14], причем процедура была адаптирована к условиям наших экспериментов. Актинометрический раствор содержал 0.2 М  $H_2C_2O_4$  и  $1 \times 10^{-3}$  М

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и продувался инертным газом ( $\text{N}_2$  или  $\text{Ar}$ ). За ходом фоторазложения ферриоксалата  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  следили по величине его оптической плотности при 350 нм (молярный коэффициент поглощения  $\epsilon_{350}(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}) = 900 \text{ л моль}^{-1}\text{см}^{-1}$  [14]), скорость процесса определяли по основной части кинетической кривой, соответствующей нулевому порядку по ферриоксалату. Значения квантового выхода фоторазложения ферриоксалата основаны на данных [14, 15]; при 254 нм квантовый выход равен 1.4. На рис. 2 (1) показана типичная кинетическая кривая актинометрического эксперимента: скорость разложения ферриоксалата равна  $2.8 \times 10^{-4} \text{ моль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ , что соответствует  $I_{\text{abs}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$  ( $\text{Э} = \text{Эйнштейн}$ , 1 моль фотонов). Относительная погрешность определения интенсивности излучения не превышала 15% (при доверительной вероятности 95%). Интенсивность излучения 254 нм в различных экспериментах настоящей работы составляла  $(0.6\text{--}2) \times 10^{-4} \text{ Э л}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ .

Конечным продуктом окисления (минерализации) щавелевой кислоты в водном растворе в кислой среде является диоксид углерода  $\text{CO}_2$ , который в условиях наших экспериментов выделяется в газовую фазу. Поэтому основной характеристикой кинетики минерализации щавелевой кислоты является скорость выделения диоксида углерода из реактора  $r(\text{CO}_2)$ . Кроме того, измерялась скорость расходования (поглощения) озона в реакторе  $r(\text{O}_3)$ . Эти скорости определяли в стационарном режиме функционирования реактора. Такой режим устанавливается через 10–15 мин после начала эксперимента и обусловлен тем, что реактор является проточным, а все экспериментальные параметры, в частности скорости потока кислорода и подачи озона, а также интенсивность УФ-излучения, поддерживаются постоянными; уменьшение концентрации щавелевой кислоты за время измерения, как правило, незначительно.

Скорость поглощения озона в реакторе ( $r(\text{O}_3)$ , моль  $\text{л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ) находили из соотношения

$$r(\text{O}_3) = \frac{v}{V_{\text{реак}}} (C^{\circ}(\text{O}_3) - C(\text{O}_3)),$$

где  $v$  – объемная скорость потока озono-кислородной смеси,  $V_{\text{реак}}$  – объем реакционного раствора,  $C(\text{O}_3)$ , моль/л – концентрацию озона на выходе из реактора,  $C^{\circ}(\text{O}_3)$ , моль/л – концентрация озона на выходе из реактора, измеренная в аналогичных экспериментах, когда в реакторе не содержалось щавелевой кислоты и катализатора (подробнее см. [16, 17]). В условиях наших экспериментов  $C^{\circ}(\text{O}_3) = 0.95 \times C^{\text{in}}(\text{O}_3)$ , где  $C^{\text{in}}(\text{O}_3)$  – концентрация озона на входе в реактор.

Выходящие из реактора газы, содержащие  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  и  $\text{CO}_2$ , проходили через печь для деструкции озона [18], а затем поступали в ловушку, заполненную

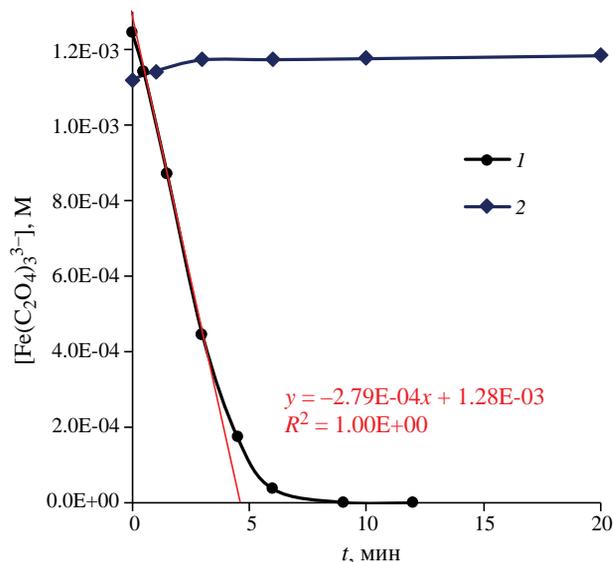


Рис. 2. Зависимости концентрации ферриоксалата в растворе 0.2 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $1.2 \times 10^{-3}$  М  $\text{Fe}(\text{III})$  от времени облучения ( $\lambda = 254 \text{ нм}$ ,  $I_{\text{abs}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ) при пропускании через раствор газообразного  $\text{N}_2$  (1) или  $\text{O}_2$  (2).

100 мл раствора 0.01–0.02 М  $\text{NaOH}$  (приготовленным из гидроксида натрия “х.ч.”) с добавлением индикатора фенолфталеина согласно [19]. В ловушке происходило поглощение диоксида углерода по реакции  $\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$ . Скорость выделения  $\text{CO}_2$  (моль  $\text{л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ) из реактора рассчитывали по формуле

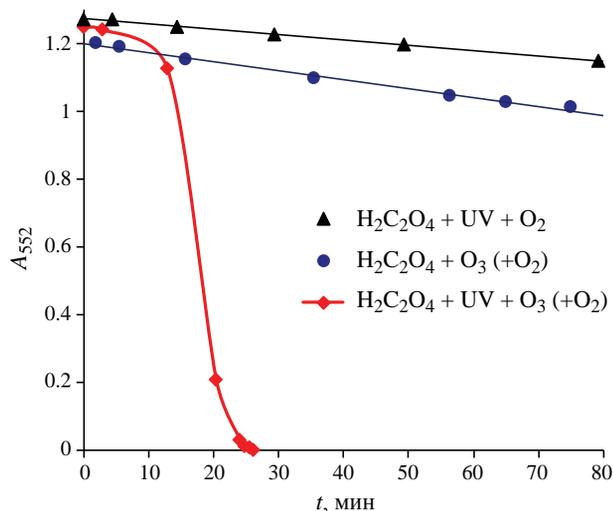
$$r(\text{CO}_2) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{\Delta t \cdot V_{\text{реак}}},$$

где  $\Delta t$ , мин – время нейтрализации  $\text{NaOH}$ , определяемое по исчезновению поглощения фенолфталеина при 552 нм,  $V_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ л}$  – объем раствора  $\text{NaOH}$  в ловушке,  $C_{\text{NaOH}}$ , М – его концентрация (подробнее см. [16, 19]).

Следует отметить, что время наблюдения за оптическим поглощением раствора в ловушке было ограниченным и не превышало 100 мин. Поэтому нижний предел детектирования скорости выделения  $\text{CO}_2$  составлял  $2.5 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ; меньшие значения в настоящей работе не определяли. Относительные погрешности определения  $r(\text{O}_3)$  и  $r(\text{CO}_2)$ , отвечающие доверительной вероятности 95%, составляли не более 8% и 11% соответственно.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Возможность минерализации щавелевой кислоты кислородом и озоном.* На рис. 3 показаны временные зависимости оптической плотности при 552 нм ( $A_{552}$ ) раствора в ловушке при различных способах

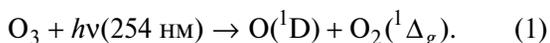


**Рис. 3.** Изменение оптической плотности при 552 нм раствора в ловушке в зависимости от времени обработки раствора 0.2 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.  $I_{\text{abs}} = 2 \times 10^{-4}$  Э л<sup>-1</sup>мин<sup>-1</sup>,  $C^{\text{th}}(\text{O}_3) = 28$  г/м<sup>3</sup>.

обработки раствора щавелевой кислоты (без добавок возможных катализаторов). Видно, что при озонировании или при обработке УФ-излучением в потоке O<sub>2</sub> щавелевая кислота не окисляется – выделение CO<sub>2</sub> из реактора не происходит, и окраска фенолфталеина сохраняется. Небольшое линейное уменьшение A<sub>552</sub> обусловлено медленной обратной реакцией окрашенной формы фенолфталеина с гидроксид-ионом с образованием бесцветного карбинола [20]. При озонировании расходования O<sub>3</sub> не происходит, величина  $r(\text{O}_3)$  примерно равна нулю.

Совместное действие озонирования и УФ-облучения вызывает минерализацию щавелевой кислоты, что сопровождается выделением CO<sub>2</sub> и обесцвечиванием фенолфталеина. Окисление щавелевой кислоты происходит в результате ее взаимодействия со свободным гидроксильным радикалом ·OH, образующимся при фотолизе озона в водном растворе.

Известно, что основными первичными продуктами фотолиза озона излучением с длиной волны 254 нм являются возбужденный атом кислорода O(<sup>1</sup>D) и синглетный молекулярный кислород O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) [21–24]:



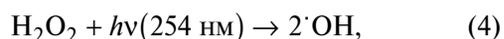
В водном растворе O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) быстро дезактивируется [25] с образованием молекулы O<sub>2</sub> в основном триплетном состоянии. Атом O(<sup>1</sup>D) чрезвычайно реакционноспособен и реагирует с молекулами воды с константой скорости  $1.8 \times 10^{10}$  л моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> [26] с образованием колебательно-возбужденной молекулы перекиси водорода:



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\* в основном подвергается термализации, однако некоторая часть диссоциирует на свободные радикалы OH [27]:

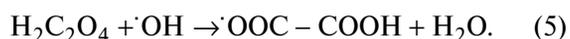


В результате при фотолизе озона в водном растворе излучением  $\lambda = 254$  нм, из одного моля фото-разложившегося озона O<sub>3</sub> образуется ~ 0.1 моль радикалов OH и ~ 0.9 моль перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Перекись водорода также может подвергаться фотолизу:



что приводит к дополнительной генерации гидроксильных радикалов. Поэтому отношение скоростей образования радикалов ·OH,  $r(\text{OH})$ , и расходования озона,  $r(\text{O}_3)$ , должно быть несколько больше 0.1.

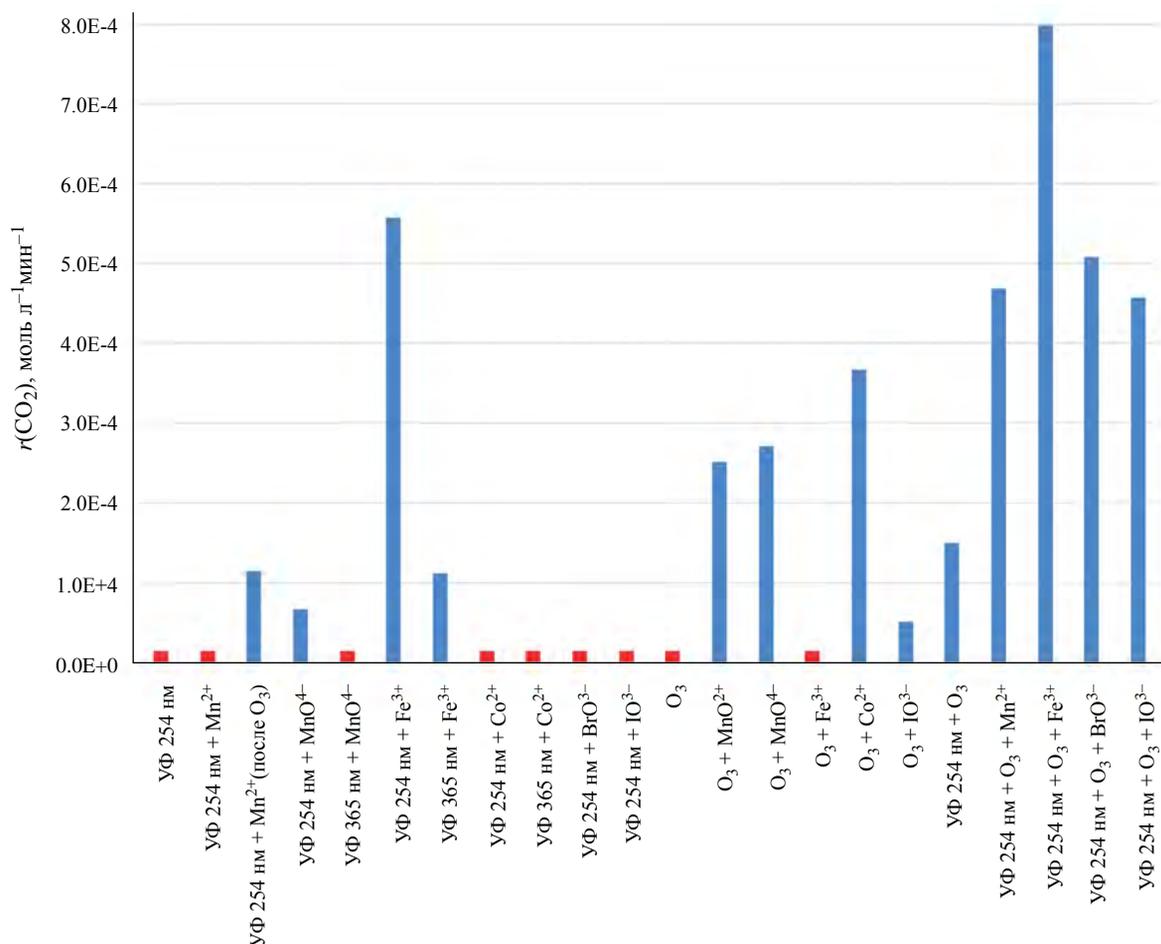
Гидроксильный радикал взаимодействует с молекулой щавелевой кислоты и с ее анионами HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> и C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> с константами скорости порядка 10<sup>7</sup> л моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> с образованием свободного радикала ·OOC–COOH (или его аниона) [28–30]:



Радикал ·OOC–COOH характеризуется высокой реакционной способностью [29, 30] и легко подвергается дальнейшему окислению; конечным продуктом окисления являются две молекулы диоксида углерода.

В наших экспериментах определено, что при минерализации щавелевой кислоты под действием УФ + O<sub>3</sub> отношение скоростей выделения CO<sub>2</sub> и расходования O<sub>3</sub> принимает значение  $r(\text{CO}_2)/r(\text{O}_3) = 0.3$ . Это соответствует описанной выше схеме окисления H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, инициируемой радикалом ·OH. Действительно, при избытке окислителей возникновение одного радикала ·OOC–COOH приводит к образованию двух молекул CO<sub>2</sub>, и поэтому должно быть  $r(\text{CO}_2)/r(\text{OH}) = 2$ . В то же время  $r(\text{OH})/r(\text{O}_3) \gtrsim 0.1$ , и тогда согласно схеме  $r(\text{CO}_2)/r(\text{O}_3) \gtrsim 0.2$ , что согласуется с экспериментальным результатом  $r(\text{CO}_2)/r(\text{O}_3) = 0.3$ .

Вообще говоря, щавелевая кислота является трудноокисляемым соединением и для ускорения ее окислительной деструкции необходимо использовать катализаторы. На рис. 4 показано влияние добавок различных ионов на скорость минерализации щавелевой кислоты. Фотокаталитическую активность проявляют ионы Mn<sup>2+</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> и IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. При этом наиболее эффективным фотокаталитическим катализатором, в присутствии которого щавелевая кислота окисляется не только озоном, но



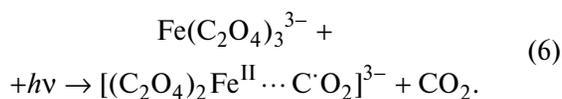
**Рис. 4.** Скорости выделения диоксида углерода при обработке раствора 0.2 М Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> с добавками различных ионов кислородом и/или озоном.  $I_{abs} = 2.0 \times 10^{-4}$  Э л<sup>-1</sup>мин<sup>-1</sup>,  $C^{in}(O_3) = 27-30$  г/м<sup>3</sup>, концентрация добавленных ионов  $1 \times 10^{-3}$  М.

и молекулярным кислородом, являются ионы трехвалентного железа. Поэтому дальнейшие исследования проводили именно с ионами Fe(III).

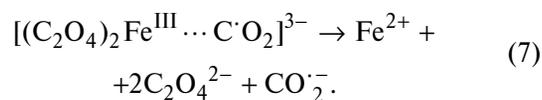
*Окисление щавелевой кислоты в системе Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>–Fe(III)–УФ–О<sub>2</sub>.* Минерализация щавелевой кислоты под действием УФ-излучения и кислорода в присутствии Fe(III) происходит по известному механизму фотохимического редокс цикла железа [31, 32]. В водном растворе трехвалентное железо и щавелевая кислота или ее анионы образуют очень устойчивый комплексный анион ферриоксалата (триоксалатоферрата (III)) Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup> с общей константой устойчивости 10<sup>18.6</sup> (25°С, ионная сила 1 М) [33]. Также известны оксалатоферраты FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup> и Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> (общие константы устойчивости 10<sup>7.6</sup> и 10<sup>13.8</sup> при 25°С и ионной силе 1 М) [33].

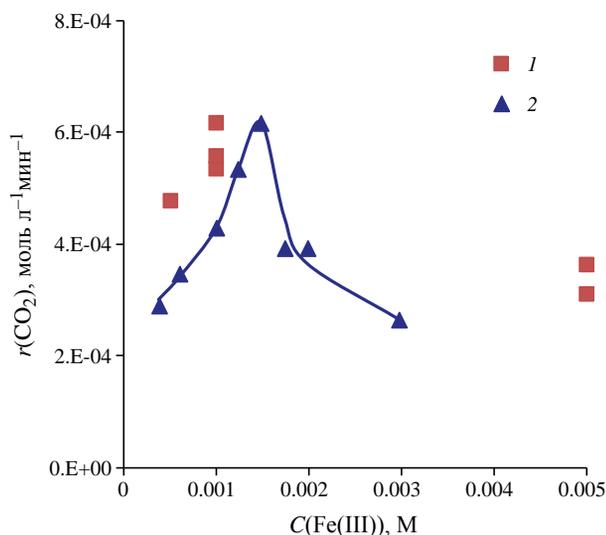
Под действием излучения с длиной волны менее 450 нм эти комплексы подвергаются фоторазложению, причем наиболее изучен фотолиз триоксалатоферрата Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup>. Первичным процессом

является поглощение фотона ионом Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup> с образованием электронно-возбужденной частицы и последующий внутрикомплексный перенос электрона от оксалатного лиганда к железу [14, 34, 35]. Наиболее вероятные продукты этой стадии – относительно долгоживущий комплекс Fe(II) с анион-радикалом CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> в первой координационной сфере, а также молекула диоксида углерода [14, 34]:



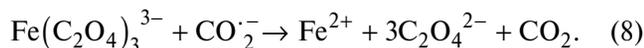
Затем радикальный комплекс распадается с образованием ионов железа (II) и свободного анион-радикала CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>:





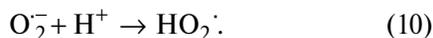
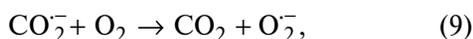
**Рис. 5.** Зависимость скорости выделения  $\text{CO}_2$  от концентрации  $\text{Fe(III)}$  при УФ-облучении раствора  $0.2 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в потоке кислорода;  $1 - I_{\text{abs}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ,  $2 - I_{\text{abs}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ .

При отсутствии окислителей  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  восстанавливает еще один ион  $\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  [14, 34]:

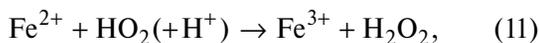


В результате происходит расходование ферриоксалата и накопление в растворе двухвалентного железа. Реакции (6)–(8) лежат в основе действия широко распространенного ферриоксалатного актинометра.

Если же в системе присутствует молекулярный кислород, как это имеет место в наших экспериментах, то он окисляет анион-радикал  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  до диоксида углерода, а сам при этом восстанавливается до гидроперекисного радикала  $\text{HO}_2^{\cdot}$ :



Радикал  $\text{HO}_2^{\cdot}$  окисляет двухвалентное железо обратно в трехвалентное:



а  $\text{Fe}^{3+}$  при взаимодействии с  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  сразу же связывается в ферриоксалатные комплексы [31, 32]. Таким образом, происходит регенерация активной формы фотокатализатора. Следует отметить, что реакции (6)–(11) описывают только главное направление трансформаций в фотохимическом редокс-цикле железа; полный

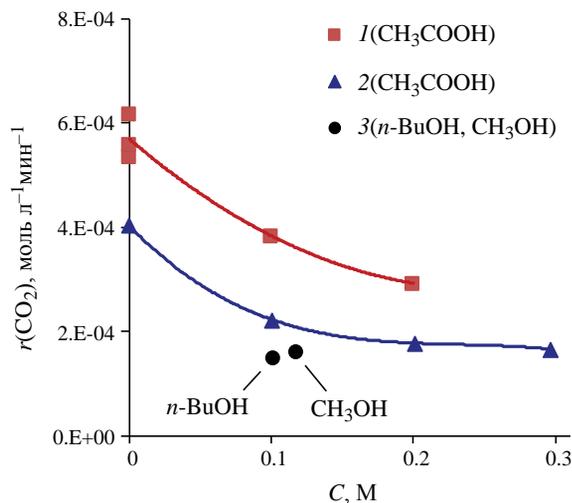
механизм химических процессов в этой системе включает и другие реакционные частицы и намного большее число стадий.

УФ-спектры реакционных растворов, содержащих щавелевую кислоту и трехвалентное железо, аналогичны известному спектру иона  $\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  [14]. Были выполнены измерения концентрации ферриоксалата при УФ-облучении растворов  $0.2 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  с добавлением около  $1.2 \times 10^{-3} \text{ M Fe(III)}$  при барботировании газообразных азота или кислорода (рис. 2). Видно, что при пропускании через раствор молекулярного кислорода имеет место эффективная регенерация ферриоксалата, в то время как в отсутствие окислителей происходит его расходование и исчезновение.

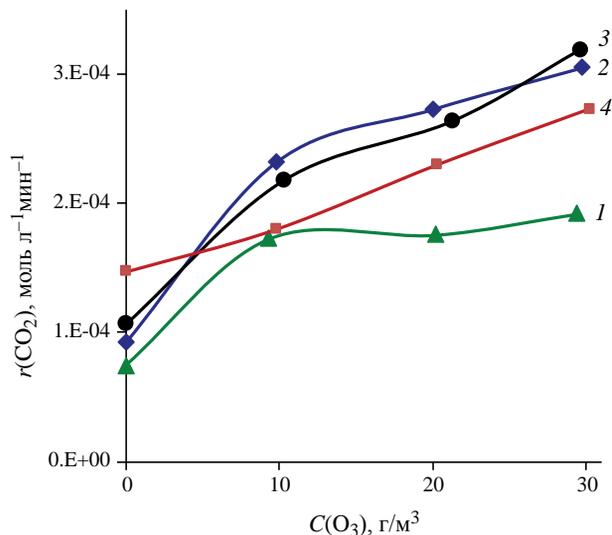
Зависимости скорости выделения диоксида углерода от общей концентрации  $\text{Fe(III)}$  в растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при обработке УФ-излучением и  $\text{O}_2$  проходят через максимум (рис. 5). Это может быть связано с изменением соотношения между скоростями фоторазложения и регенерации ферриоксалата при варьировании общего содержания железа. Наибольшие значения  $r(\text{CO}_2)$  наблюдаются около  $\text{C(Fe(III))} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , и поэтому дальнейшие эксперименты мы проводили именно с этой концентрацией.

При разработке процессов окислительной водочистки большое значение имеет выявление условий минерализации не только щавелевой кислоты, но и более устойчивых к окислению органических соединений. В качестве таких веществ в настоящей работе рассмотрены уксусная кислота, а также метиловый и *n*-бутиловый спирты. Их добавление в реакционную систему  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--Fe(III)--УФ--O}_2$  приводило к уменьшению скорости выделения  $\text{CO}_2$  (рис. 6), что свидетельствует не только об отсутствии минерализации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и *n*-BuOH, но и о снижении скорости окисления щавелевой кислоты. Это происходит из-за того, что указанные добавки действуют как ловушки свободных радикалов. Они реагируют с активными радикалами ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OOC--COOH}$  и пр.) с образованием менее активных радикалов, окисляющихся с небольшой скоростью и/или вовсе не превращающихся в  $\text{CO}_2$ .

Окисление щавелевой кислоты в системе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--Fe(III)--УФ--O}_2\text{--O}_3$ . Озон является намного более сильным окислителем, чем молекулярный кислород, и в комбинации с УФ-излучением вызывает образование в водном растворе свободных гидроксильных радикалов  $\cdot\text{OH}$  (реакции (1)–(4), которые активно взаимодействуют практически со всеми органическими примесями. Поэтому дальнейшие исследования минерализации устойчивых к окислению органических соединений проводились с использованием озона. На рис. 7–9 показаны зависимости скорости выделения  $\text{CO}_2$  от концентраций озона в исходной смеси газов, щавелевой



**Рис. 6.** Зависимости скорости выделения  $\text{CO}_2$  от концентрации уксусной кислоты (1, 2), метилового и *n*-бутилового спиртов (3) в реакционном растворе при УФ-облучении с различной интенсивностью: 1 –  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.2 \text{ M}$ ,  $C(\text{Fe(III)}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $I_{\text{abs}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ; 2, 3 –  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.2 \text{ M}$ ,  $C(\text{Fe(III)}) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $I_{\text{abs}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ .

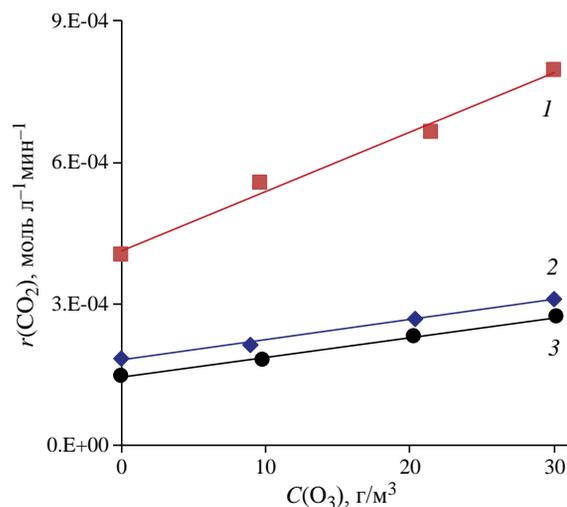


**Рис. 7.** Зависимости скорости выделения  $\text{CO}_2$  от концентрации озона в исходной смеси газов при различной концентрации щавелевой кислоты растворе ( $C(\text{Fe(III)}) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $I_{\text{abs}} = 6.0 \times 10^{-5} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ): 1 –  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.01 \text{ M}$ , 2 –  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.05 \text{ M}$ , 3 –  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1 \text{ M}$ , 4 –  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.2 \text{ M}$ .

кислоты в растворе и интенсивности УФ-излучения для системы  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{–Fe(III)–УФ–O}_2\text{–O}_3$ . Видно, что прибавление озона в исходную газовую смесь приводит к заметному увеличению скорости минерализации щавелевой кислоты (рис. 7). Возрастание интенсивности УФ-излучения также ведет к более быстрому ее окислению (рис. 8). Зависимости  $r(\text{CO}_2)$  в присутствии озона от концентрации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (рис. 9) сначала возрастают и достигают максимума, а затем убывают, хотя остаются больше, чем в системе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{–Fe(III)–УФ–O}_2$ . Убывание может быть обусловлено тем, что щавелевая кислота, находящаяся в избытке, действует как ловушка свободных радикалов: она реагирует с радикальными продуктами первичных стадий одноэлектронного окисления  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или ее анионов с образованием малоактивных радикалов со сниженной вероятностью трансформации в  $\text{CO}_2$ .

Можно считать, что минерализация щавелевой кислоты в системе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{–Fe(III)–УФ–O}_2\text{–O}_3$  происходит из-за действия двух факторов: во-первых, УФ-излучения и кислорода, во-вторых, озона. Такое разделение является условным, поскольку влияние  $\text{O}_3$  проявляется только вместе с  $\text{УФ} + \text{O}_2$ , но позволяет более объективно оценить эффективность использования озона для удаления щавелевой кислоты.

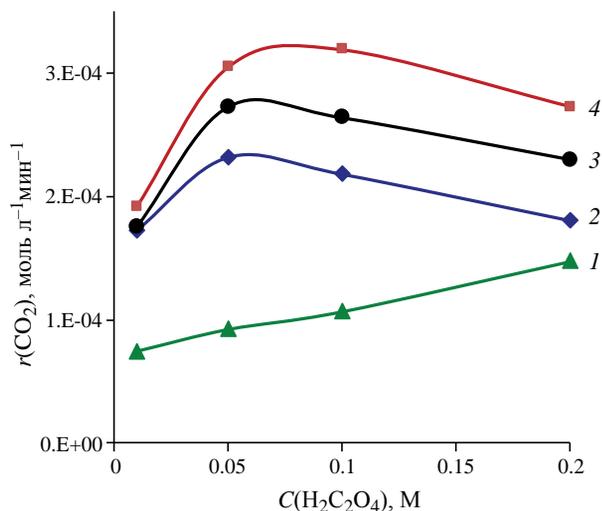
График 1 на рис. 9 представляет значения скорости выделения  $\text{CO}_2$  под влиянием только первого фактора ( $\text{УФ} + \text{O}_2$ ); эти скорости обозначим  $r(\text{CO}_2)_{C(\text{O}_3)=0}$ . Значения  $r(\text{CO}_2)$  на кривых 2–4



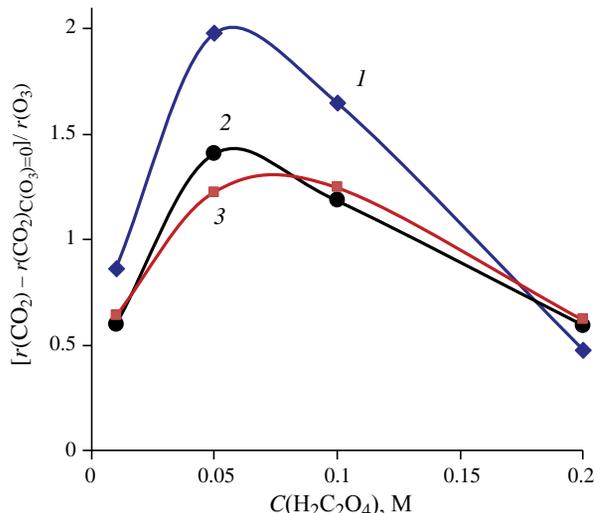
**Рис. 8.** Зависимость скорости выделения  $\text{CO}_2$  от концентрации озона в исходной смеси газов при различной интенсивности УФ-излучения ( $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.2 \text{ M}$ ;  $C(\text{Fe(III)}) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ): 1 –  $I_{\text{abs}} = 1 \times 10^{-4} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ , 2 –  $I_{\text{abs}} = 7 \times 10^{-5} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ , 3 –  $I_{\text{abs}} = 6 \times 10^{-5} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ .

(рис. 9) обусловлены совместным действием первого ( $\text{УФ} + \text{O}_2$ ) и второго ( $\text{O}_3$ ) факторов. Таким образом, разность  $r(\text{CO}_2) - r(\text{CO}_2)_{C(\text{O}_3)=0}$  соответствует вкладу озона в минерализацию щавелевой кислоты.

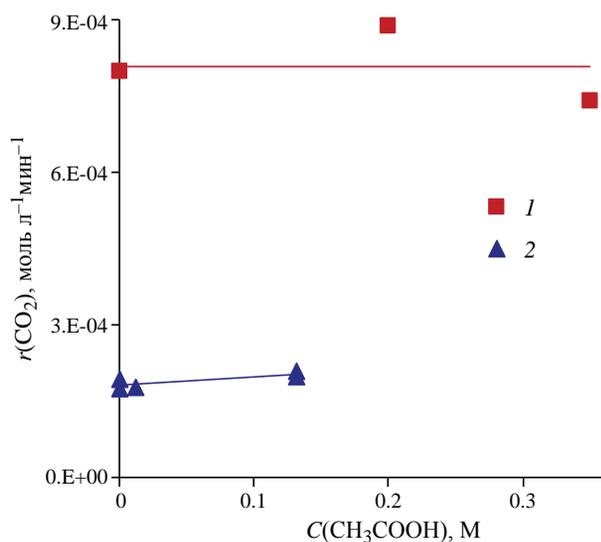
На рис. 10 показаны значения отношения разности  $r(\text{CO}_2) - r(\text{CO}_2)_{C(\text{O}_3)=0}$  к скорости расходования



**Рис. 9.** Зависимости скорости выделения  $\text{CO}_2$  от концентрации щавелевой кислоты в реакционном растворе при различной концентрации озона в исходной смеси газов ( $C(\text{Fe}(\text{III})) = 1.5 \times 10^{-3}$  М;  $I_{\text{abs}} = 6 \times 10^{-5}$  Э л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>): 1 –  $C^{\text{in}}(\text{O}_3) = 0$ , 2 –  $C^{\text{in}}(\text{O}_3) = 9.8$  г/м<sup>3</sup>, 3 –  $C^{\text{in}}(\text{O}_3) = 20.5$  г/м<sup>3</sup>, 4 –  $C^{\text{in}}(\text{O}_3) = 29.7$  г/м<sup>3</sup>.



**Рис. 10.** Зависимости отношения  $(r(\text{CO}_2) - r(\text{CO}_2)_{C(\text{O}_3)=0}) / r(\text{O}_3)$  от концентрации щавелевой кислоты в реакционном растворе при различной концентрации озона в исходной смеси газов ( $C(\text{Fe}(\text{III})) = 1.5 \times 10^{-3}$  М;  $I_{\text{abs}} = 6 \times 10^{-5}$  Э л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>): 1 –  $C^{\text{in}}(\text{O}_3) = 9.8$  г/м<sup>3</sup>, 2 –  $C^{\text{in}}(\text{O}_3) = 20.5$  г/м<sup>3</sup>, 3 –  $C^{\text{in}}(\text{O}_3) = 29.7$  г/м<sup>3</sup>.



**Рис. 11.** Зависимости скорости выделения  $\text{CO}_2$  от концентрации уксусной кислоты в реакционном растворе при озонировании и УФ-облучении с различной интенсивностью: 1 –  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.2$  М,  $C(\text{Fe}(\text{III})) = 1.0 \times 10^{-3}$  М;  $I_{\text{abs}} = 2 \times 10^{-4}$  Э л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>,  $C^{\text{in}}(\text{O}_3) = 27.5$  г/м<sup>3</sup>; 2 –  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.2$  М,  $C(\text{Fe}(\text{III})) = 1.5 \times 10^{-3}$  М;  $I_{\text{abs}} = 6 \times 10^{-5}$  Э л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>,  $C^{\text{in}}(\text{O}_3) = 29.7$  г/м<sup>3</sup>.

озона  $r(\text{O}_3)$  при различных концентрациях щавелевой кислоты в растворе и озона в исходных газах. Следует отметить, что наибольшая возможная величина  $(r(\text{CO}_2) - r(\text{CO}_2)_{C(\text{O}_3)=0}) / r(\text{O}_3)$  равна двум.

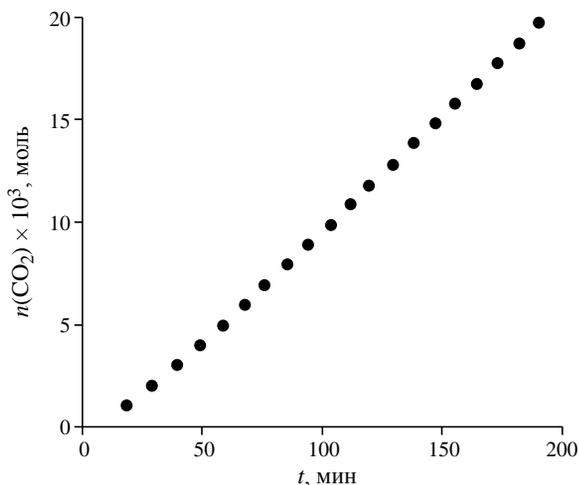
Это соответствует расходованию озона только в реакции минерализации со стехиометрическим уравнением



и отсутствию каких-либо побочных реакций. Можно видеть, что в наших экспериментах наблюдаются достаточно большие значения отношения  $(r(\text{CO}_2) - r(\text{CO}_2)_{C(\text{O}_3)=0}) / r(\text{O}_3)$ , а при некоторых условиях достигается максимум  $(r(\text{CO}_2) - r(\text{CO}_2)_{C(\text{O}_3)=0}) / r(\text{O}_3) = 2$ . Это свидетельствует о высокой эффективности использования озона в системе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--Fe}(\text{III})\text{--УФ--O}_2\text{--O}_3$ . При каталитическом озонировании щавелевой кислоты без облучения [16] не удается получить столь высокую эффективность.

Механизм химических реакций в системе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--Fe}(\text{III})\text{--УФ--O}_2\text{--O}_3$  в литературе не описан и пока неизвестен. Понятно, что он должен включать в себя реакции, протекающие при фотоллизе озона в водном растворе, и стадии фотохимического редокс-цикла железа (1)–(11) и др. Однако эти процессы не могут объяснить наблюдаемую высокую эффективность окисления органических соединений, и вопрос о природе соответствующих химических реакций в рассматриваемой системе остается открытым.

В системе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--Fe}(\text{III})\text{--УФ--O}_2\text{--O}_3$  в присутствии озона прибавление в реакционный раствор уксусной кислоты не приводит к снижению скорости выделения  $\text{CO}_2$  (см. рис. 11; ср. с рис. 6,



**Рис. 12.** Количество диоксида углерода, образующегося при обработке озонем ( $C^{in}(O_3) = 30.0 \text{ г/м}^3$ ) и УФ-излучением ( $I_{abs} = 6 \times 10^{-5} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ) 395 мл раствора с концентрациями  $C(H_2C_2O_4) = 0.01 \text{ М}$ ,  $C(CH_3COOH) = 0.13 \text{ М}$ ,  $C(Fe(III)) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ М}$ .

где показаны результаты аналогичных экспериментов без озона). Таким образом, рис. 11 свидетельствует о возможности минерализации  $CH_3COOH$ . Для подтверждения этого было определено количество диоксида углерода, который выделялся при обработке озонем ( $C^{in}(O_3) = 30.0 \text{ г/м}^3$ ) и УФ-излучением ( $I_{abs} = 6 \times 10^{-5} \text{ Э л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ) 395 мл раствора с концентрациями  $C(H_2C_2O_4) = 0.01 \text{ М}$ ,  $C(CH_3COOH) = 0.13 \text{ М}$ ,  $C(Fe(III)) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ М}$  (рис. 12).

График на рис. 12 показывает, что за время эксперимента (191 мин) образовалось  $(20 \pm 1) \times 10^{-3}$  моль диоксида углерода, причем скорость выделения  $CO_2$  практически постоянна и не имеет тенденции к уменьшению. В то же время количество щавелевой кислоты в этом растворе равно  $3.95 \times 10^{-3}$  моль, что при полном окислении может дать  $7.9 \times 10^{-3}$  моль  $CO_2$ . Очевидно, что избыточный  $CO_2$  образуется при минерализации уксусной кислоты. Процессы окисления  $H_2C_2O_4$  и  $CH_3COOH$  идут вместе. Минерализация уксусной кислоты индуцируется активными интермедиатами сложной реакции окисления щавелевой кислоты.

Можно сделать вывод, что система  $H_2C_2O_4-Fe(III)-УФ-O_2-O_3$  весьма перспективна для использования в процессах окислительной водочистки, поскольку в ней не только происходит высокоэффективная минерализация щавелевой кислоты, но и возможно окисление еще более инертного субстрата – уксусной кислоты.

Таким образом, в настоящей работе исследовано окисление щавелевой кислоты молекулярным

кислородом и озоном в водном растворе под действием УФ-излучения. Обнаружено, что  $H_2C_2O_4$  не окисляется под действием озона или при УФ-облучении в присутствии кислорода; при одновременном воздействии  $O_3 + УФ$  происходит окисление с малой скоростью. Ряд ионов (марганца, трехвалентного железа,  $IO_3^-$  и  $BrO_3^-$ ) проявляют каталитическую активность при фотоокислении щавелевой кислоты. Наиболее эффективным фотокатализатором являются ионы  $Fe(III)$ : в их присутствии происходит достаточно быстрое окисление щавелевой кислоты до  $CO_2$  как под действием  $O_3$ , так и  $O_2$ . Определены параметры эксперимента, соответствующие максимальной фотоминерализации щавелевой кислоты. Выявлены условия, при которых возможна окислительная деструкция под действием УФ-излучения и озона более устойчивого к окислению субстрата – уксусной кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного задания “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baird C., Cann M. Environmental Chemistry. 5 ed. New York: W.H. Freeman & Co., 2012.
2. Beltran F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Boca Raton (Florida, USA): Lewis Publishers, CRC Press LLC, 2004.
3. Lim S., Shi J.L., Von Gunten U., McCurry D.L. // Water Res. 2022. V. 213. P. 118053.
4. Marci G., García-López E., Palmisano L. // J. Appl. Electrochem. 2008. V. 38. № 7. P. 1029.
5. Bangun J., Adesina A.A. // Applied Catalysis A: General. 1998. V. 175. № 1. P. 221.
6. Michael K.M., Rizvi G.H., Mathur J.N., Ramanujam A. // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 2000. V. 246. № 2. P. 355.
7. Ganesh S., Desigan N., Chinnusamy A., Pandey N.K. // Ibid. 2021. V. 328. № 3. P. 857.
8. Ананьев А.В., Тананаев И.Г., Шилов В.П. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 11. С. 1132. [Ananiev A.V., Tananaev I.G., Shilov V.P. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 11. P. 1039.]
9. Von Sonntag C., Von Gunten U. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications. London: IWA Publishing, 2012.
10. Hoigné J., Bader H. // Water Res. 1983. V. 17. № 2. P. 185.
11. Kuhn H.J., Braslavsky S.E., Schmidt R. // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. № 12. P. 2105.
12. Parker C.A., Bowen E.J. // Proc. Roy. Soc. London A. 1953. V. 220. № 1140. P. 104.
13. Hatchard C.G., Parker C.A., Bowen E.J. // Proc. Roy. Soc. London A. 1956. V. 235. № 1203. P. 518.

14. Rabani J., Matane H., Pousty D., Bolton J.R. // Photochem. Photobiol. 2021. V. 97. № 5. P. 873–902.
15. Goldstein S., Rabani J. // J. Photochem. Photobiol. A. 2008. V. 193. № 1. P. 50.
16. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Грязнов Р.А. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 203. [Levanov A.V., Isaikina O.Y., Gryaznov R.A. // Kinetics and Catalysis. 2022. V. 63. № 2. P. 180.]
17. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Гасанова Р.Б., Лупин В.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1307. [Levanov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lupin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 8. P. 1427.]
18. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 496. [Levanov A.V., Kuskov I.V., Zosimov A.V. et al. // J. Anal. Chem. 2003. V. 58. № 5. P. 439.]
19. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Харланов А.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 11. С. 1616. [Levanov A.V., Isaikina O.Y., Kharlanov A.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 11. P. 2219.]
20. Mao S., Chen Z., An X., Shen W. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 22. P. 5560.
21. Wayne R.P. // Atmospheric Environment. 1987. V. 21. № 8. P. 1683.
22. Bauer D., D'otrone L., Hynes A.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. № 7. P. 1421.
23. Smith G.D., Molina L.T., Molina M.J. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 39. P. 8916.
24. Taniguchi N., Takahashi K., Matsumi Y. // Ibid. 2000. V. 104. № 39. P. 8936.
25. Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995. V. 24. № 2. P. 663.
26. Biedenkapp D., Hartshorn L.G., Bair E.J. // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 5. № 6. P. 379.
27. Reisz E., Schmidt W., Schuchmann H.P., Von Sonntag C. // Env. Sci. Tech. 2003. V. 37. № 9. P. 1941.
28. Sehested K., Getoff N., Schwoerer F. et al. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 6. P. 749.
29. Ершов Б.Г., Яната Э., Алам М.С., Гордеев А.В. // Изв. Академии наук. Сер. химическая. 2008. № 6. С. 1165. [Ershov B.G., Janata E., Alam M.S., Gordeev A.V. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. № 6. P. 1187.]
30. Ершов Б.Г., Яната Э., Алам М.С., Гордеев А.В. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 1. С. 5. [Ershov B.G., Janata E., Alam M.S., Gordeev A.V. // High Energy Chem. 2008. V. 42. № 1. P. 1.]
31. Zuo Y., Hoigne J. // Env. Sci. Tech. 1992. V. 26. № 5. P. 1014.
32. Zuo Y., Hoigné J. // Atmospheric Environment. 1994. V. 28. № 7. P. 1231.
33. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. V. 5. First Supplement. New York: Plenum Press, 1982.
34. Pilz F.H., Lindner J., Vöhringer P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 43. P. 23803.
35. Pozdnyakov I.P., Kel O.V., Plyusnin V.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 36. P. 8316.

## PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF OXALIC ACID BY OXYGEN AND OZONE IN AQUEOUS SOLUTION

A. V. Levanov<sup>a, \*</sup>, A. V. Lapina<sup>b</sup>, and O. Ya. Isaikina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*M. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*

<sup>b</sup>*Branch of M. V. Lomonosov Moscow State University in Baku, Baku, Azerbaijan*

<sup>\*</sup>*e-mail: levanovav@my.msu.ru*

**Abstract.** Experimental study of mineralization of oxalic acid  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  and some other oxidation-resistant organic compounds in an aqueous solution under the action of oxygen, ozone, and ultraviolet radiation is performed. It is found that in acidic solutions  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  is not oxidized under the action of ozone or UV-irradiation in the presence of oxygen; under simultaneous action of  $\text{O}_3 + \text{UV}$ , oxidation with low rate is observed. The possibility of photocatalysis of mineralization process by ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ , or  $\text{IO}_3^-$  is studied.  $\text{Fe}^{3+}$  ions are the most effective photocatalyst as there is a rather fast oxidation of oxalic acid to  $\text{CO}_2$  in their presence and under UV-irradiation both under the action of  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_2$ . The conditions of maximum ozone conversion at oxalic acid photomineralization are found. The possibility of oxidative destruction of more oxidation-resistant substrate - acetic acid - at ozonation and UV-irradiation of solutions with Fe(III) and  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  additives is shown.

**Keywords:** oxalic acid, ozone, UV irradiation, photocatalysis, mineralization