

ДЕСТРУКЦИЯ ФЕНОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗЛИЧНЫХ
ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА© 2024 г. Ю. С. Зимин^{а, *}, К. А. Ахметнабиева^а, Р. З. Шайхитдинов^а, А. Г. Мустафин^а^аУфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

*e-mail: ZiminYuS@mail.ru

Поступила в редакцию 26. 10. 2023 г.

После доработки 30. 11. 2023 г.

Принята к публикации 04. 12. 2023 г.

Изучена кинетика окислительной деструкции фенола (PhOH) в трех реакционных системах: “PhOH + H₂O₂ + H₂O”, “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O” и “PhOH + H₂O₂ + волновой удар + H₂O”. Показано, что реакция фенола с пероксидом водорода в водных растворах протекает по кинетическому закону второго порядка (первого — по PhOH и первого — по H₂O₂). В интервале 313–353 К изучена температурная зависимость константы скорости второго порядка и определены активационные параметры исследованной реакции. Показано, что совместное использование H₂O₂ и O₃-O₂ смеси позволяет повышать начальные скорости расходования PhOH в десятки-сотни раз (в 70 раз при 313 К и 195 раз при 333 К), по сравнению с воздействием одного окислителя. В то же время, одновременное использование H₂O₂ и волнового удара повышает начальную скорость расходования PhOH более чем на 4 порядка, обеспечивая высокую степень его деградации (96%) даже при крайне малом времени воздействия (30 с) и комнатной температуре.

Ключевые слова: фенол, деструкция, пероксид водорода, озон-кислородная смесь, волновой удар

DOI: 10.31857/S0044453724080081, **EDN:** PKFJKR

Известно, что фенол и его производные являются одними из наиболее крупнотоннажных загрязнителей сточных вод. Это связано с широким применением фенольных соединений во многих отраслях промышленности. Согласно последнему отчету IMARC Group [1], объем мирового рынка фенола в 2022 году достиг 22 миллиардов долларов. Прогнозируется, что рынок фенола в ближайшие годы (2023–2028 г.г.) продолжит расти со скоростью 5.19% в год.

Фенол (PhOH), по данным Всемирной организации здравоохранения, является высокотоксичным веществом. По уровню загрязнения гидросферы PhOH занимает третье место после нефтепродуктов и тяжелых металлов [2]. Предельно допустимая концентрация фенола в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0.001 мг/л [3].

Для удаления фенола из сточных вод применяют различные методы (см., например, [2, 4–8] и цитируемую там литературу). Однако, наибольший интерес сегодня вызывают комбинированные методы, базирующиеся на совместном использовании двух разных окислителей (например, озона и пероксида водорода), окислителя и физического фактора (озона и УФ-излучения, пероксида водорода и УФ-излучения и др.) и т.д. [9–13]. В основе

этих методов лежат процессы генерации гидроксильных радикалов, обладающих крайне высокой реакционной способностью (константы скорости реакций HO•-радикала с органическими соединениями в водной фазе при 298 К равны 10⁷–10¹⁰ л моль⁻¹ с⁻¹ [14, 15]). Гидроксильные радикалы, образовавшиеся в реакционных системах, способны эффективно воздействовать на органический субстрат (PhOH), приводя к его разрушению.

Перспективным, среди комбинированных методов воздействия, может оказаться совместное использование окислителя (H₂O₂) и волнового удара (ВУ), представляющего подачу в водно-пероксидные фенольные растворы высоковольтного (~30 кВ) импульсного напряжения [16]. В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение кинетики окислительной деструкции фенола в трех реакционных системах (“PhOH + H₂O₂ + H₂O”, “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O” и “PhOH + H₂O₂ + ВУ + H₂O”) и сравнение полученных результатов между собой.

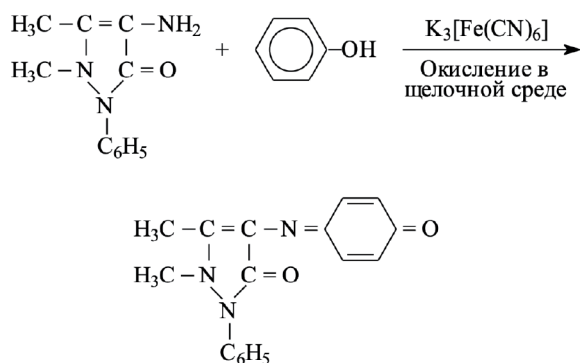
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пероксид водорода имел квалификацию “ч.д.а.”. Остальные использованные реагенты (фенол, 4-аминоантипирин, хлористый аммоний

и гексацианоферрат калия) имели квалификацию “х.ч.”. Озон-кислородную смесь получали с помощью лабораторного озонатора (концентрация O_3 в газовой смеси составляла 1–2 об.%). Растворителем служила свежеперегнанная дистиллированная вода.

Опыты с применением волнового удара проводили на установке, описанной в [16] с той отличительной особенностью, что вместо проточного реактора использовался реактор в стационарном режиме. Он представлял собой цилиндрическую емкость из нержавеющей стали диаметром 10 см и высотой 12 см, в которой через диэлектрическую вставку установлен центральный электрод; вторым электродом являлся корпус реактора.

Определение концентраций фенола в водных растворах проводили по фотометрической методике, описанной в работе [6]. В основе этой методики лежит реакция PhOH с 4-аминоантипирином с образованием окрашенного соединения [17]:



Для построения калибровочного графика в мерные колбы на 100 мл помещали 5, 10, 15, 20 и 25 мл стандартного водного раствора PhOH (1×10^{-4} моль/л). Затем в строго определенной последовательности приливали в каждую колбу 1 мл буферного раствора (200 г NH_4Cl в 1 л аммиачной воды), 1.5 мл 0.6%-го водного раствора 4-аминоантипирина, 1 мл 8%-го водного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавляли дистиллированную воду до метки. Растворы энергично встряхивали и через 5 мин с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2МП определяли оптическую плотность окрашенного в красный цвет раствора ($\lambda = 540$ нм, длина кюветы $l = 5$ см) по отношению к раствору сравнения. Последний готовили смешиванием тех же реагентов, кроме раствора 4-аминоантипирина. По полученным данным строили калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию PhOH, по оси ординат – оптическую плотность раствора.

Для определения фенола в исследуемом образце пробу анализируемого препарата (5 мл) помещали

в мерную колбу на 100 мл, прибавляли 1 мл буферного раствора, 1.5 мл 0.6%-го водного раствора 4-аминоантипирина, 1 мл 8%-го водного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, доводили объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Через 5 минут замеряли оптическую плотность раствора при $\lambda = 540$ нм и по калибровочному графику находили концентрацию фенола.

Дополнительными опытами показано, что присутствие пероксида водорода в реакционной смеси не оказывает влияния на анализ остаточных концентраций фенола в анализируемых пробах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика расходования фенола в реакции с пероксидом водорода в водных растворах

Реакцию фенола с пероксидом водорода в водных растворах проводили в стеклянном термостатируемом реакторе (температуру в реакторе поддерживали с помощью термостата LOIP LT-105a). Кинетику процесса изучали методом отбора проб, определяя остаточные концентрации PhOH через определенные промежутки времени. Начальная концентрация фенола в реакционной смеси составляла 4×10^{-5} моль/л, концентрацию пероксида водорода варьировали в пределах $(1.0\text{--}5.0) \times 10^{-2}$ моль/л. При этом во всех опытах поддерживался избыток пероксида водорода по отношению к фенолу.

Было установлено, что заметное разложение фенола под действием пероксида водорода наблюдается при температурах 313 К и выше. При этом кинетические кривые расходования PhOH, в условиях избытка H_2O_2 , хорошо линеаризуются в координатах уравнения реакции первого порядка (рис. 1):

$$\ln \frac{[\text{PhOH}]_0}{[\text{PhOH}]_t} = k't, \quad (1)$$

где $[\text{PhOH}]_0$ и $[\text{PhOH}]_t$ – начальная и текущая концентрации фенола, соответственно (моль/л); k' – эффективная константа скорости реакции первого порядка (мин^{-1}).

Оказалось, что эффективная константа скорости k' линейно возрастает с увеличением начальной концентрации пероксида водорода (рис. 2):

$$k' = k_0 + k[\text{H}_2\text{O}_2]_0, \quad (2)$$

где k_0 – константа скорости расходования фенола в отсутствии пероксида водорода (мин^{-1}), k – константа скорости реакции фенола с пероксидом водорода ($\text{л моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$).

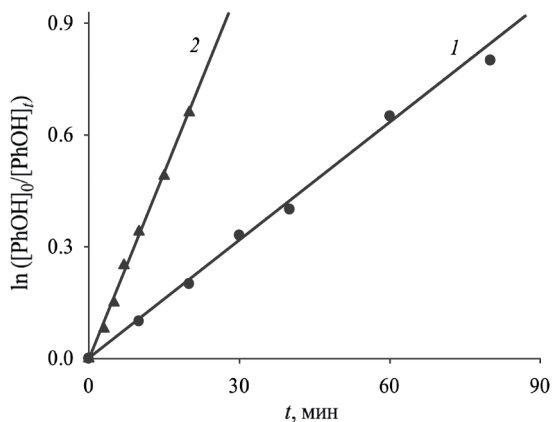


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования фенола в реакции с пероксидом водорода при 333 К (1) и 353 К (2); $[\text{PhOH}]_0 = 4 \times 10^{-5}$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

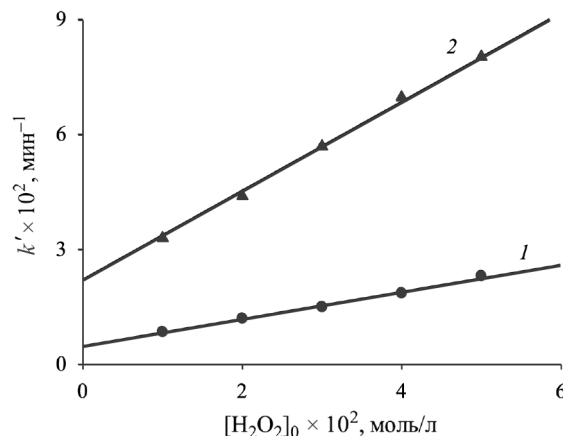


Рис. 2. Зависимость k' от $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ при 333 К (1) и 353 К (2); $[\text{PhOH}]_0 = 4 \times 10^{-5}$ моль/л.

Таблица 1. Зависимость эффективной константы скорости k' от начальной концентрации пероксида водорода при разных температурах; $[\text{PhOH}]_0 = 4 \times 10^{-5}$ моль/л

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \times 10^2$, моль/л	$k' \times 10^2$, мин ⁻¹				
	313 К	323 К	333 К	343 К	353 К
1.0	0.61	0.70	0.93	1.55	3.13
2.0	0.63	0.88	1.32	2.02	4.23
3.0	0.68	0.96	1.50	2.64	5.34
4.0	0.77	1.08	1.86	3.34	6.98
5.0	0.82	1.21	2.31	4.37	8.04

Примечание. Погрешность определения k' не превышала 10%.

Таким образом, в водных растворах скорость расходования фенола в реакции с пероксидом водорода описывается следующим кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[\text{PhOH}]}{dt} = k'[\text{PhOH}] = (k_0 + k[\text{H}_2\text{O}_2])[\text{PhOH}].$$

Полученные закономерности реакции фенола с пероксидом водорода в водных растворах достаточно хорошо выполнялись в области всех исследованных температур (313–353 К).

В настоящей работе была изучена зависимость эффективной константы скорости k' от начальной концентрации пероксида водорода при разных температурах (табл. 1).

По тангенсам углов наклона зависимости (2) были рассчитаны константы скорости k реакции фенола с пероксидом водорода, значения которых при разных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2. Температурная зависимость константы скорости k реакции фенола с пероксидом водорода в водных растворах

T , К	k , л моль ⁻¹ мин ⁻¹
313	0.056 ± 0.006
323	0.12 ± 0.01
333	0.33 ± 0.03
343	0.67 ± 0.07
353	1.26 ± 0.13

Обработка полученных результатов в координатах уравнения Аррениуса дала возможность определить активационные параметры исследуемой реакции:

$$\lg k = (10.7 \pm 0.9) (71.8 \pm 6.6)/\theta, \quad (3)$$

где $\theta = 2.303 RT$ кДж/моль.

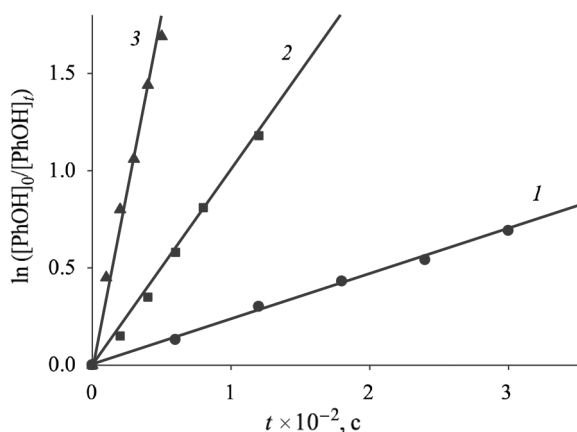


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования фенола в реакционной системе “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O” при 313 К (1), 323 К (2) и 333 К (3); [PhOH]₀ = 4 × 10⁻⁵ моль/л, [H₂O₂]₀ = 1 × 10⁻² моль/л, W_{O₃+O₂} = 6 л/ч.

Таблица 3. Температурная зависимость эффективной константы скорости k' расходования фенола в реакционной системе “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O”; [PhOH]₀ = 4 × 10⁻⁵ моль/л, [H₂O₂]₀ = 1 × 10⁻² моль/л, W_{O₃+O₂} = 6 л/ч

T, K	313	323	333
$k' \times 10^2, \text{c}^{-1}$	0.23	0.99	3.56

Примечание. Погрешность определения k' не превышала 10%.

Изучение совместного воздействия пероксида водорода и озона на окислительную деструкцию фенола

На следующем этапе была изучена кинетика деструкции фенола при одновременном воздействии двух окислителей (пероксида водорода и озон-кислородной смеси) в водных растворах. За кинетикой процесса следили по расходованию фенола, концентрацию которого определяли по описанной выше методике.

Опыты проводили методом “опыт – точка”. Для этого в пробирку помещали 5 мл водного раствора, содержащего определенную концентрацию фенола. Далее пробирку погружали в термостат, в котором поддерживалась заранее заданная температура. После пяти минут термостатирования в пробирку приливали пероксид водорода и подавали озон-кислородную смесь со скоростью W_{O₃+O₂} = 6 л/ч. Спустя определенный промежуток времени реакцию останавливали, помещая пробирку в охлаждающую смесь льда с водой. Затем пробу, после продувки аргоном (процедура, необходимая

для удаления озона), подвергали анализу на оставшийся фенол.

Установлено, что в реакционной системе “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O” концентрация фенола спадает по экспоненциальному закону. Подтверждением этого факта является достаточно хорошая линейаризация кинетических кривых расходования PhOH в координатах уравнения (1) (рис. 3). По тангенсам углов наклона полулогарифмических анаморфоз были рассчитаны значения k' при трех разных температурах (табл. 3).

Обработка данных табл. 3 в координатах уравнения Аррениуса позволила получить оценочные значения активационных параметров:

$$\lg k' = (17 \pm 2) - (119 \pm 6)/\theta \quad (4)$$

$$(\theta = 2.303RT \text{ кДж/моль}),$$

характеризующих процесс расходования фенола в реакционной системе “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O”.

Сравнение табл. 1 и 3 позволяет сделать следующий вывод: использование дополнительной окислительной системы (O₃-O₂ смеси) приводит к достаточно резкому увеличению скоростей расходования фенола.

Изучение одновременного воздействия пероксида водорода и волнового удара на деструкцию фенола

На завершающем этапе исследований проведены опыты по влиянию ударных волн на окислительную деструкцию фенола в присутствии пероксида водорода. Для этого в водный раствор фенола с пероксидом водорода были помещены электроды, на которые налагалось высоковольтное импульсное напряжение. При прохождении импульса тока между электродами вследствие мгновенного расширения плазменного канала в жидкой среде возникают ударные волны высокого давления (до 10⁵ атм) длительностью около 1 мс. Попадая в область резкого перепада давлений, молекулы реагентов, в первую очередь, имеющие наименьшие энергии связи (например, H₂O₂), подвергаются диссоциации до высокореакционных промежуточных частиц (НО•радикалов), что, в свою очередь, должно приводить к интенсификации процесса окислительной деструкции фенола.

На рис. 4 приведены результаты исследований по окислительной деструкции фенола в присутствии пероксида водорода без использования (при 313 К) и с использованием волнового удара (при 295 К). Для сравнения на этом же рисунке приведена кинетическая кривая расходования PhOH при совместном воздействии пероксида водорода и O₃O₂ смеси (при 313 К). Следует отметить, что кинетическая кривая расходования фенола в реакционной

Таблица 4. Сравнение начальных скоростей расходования фенола в разных реакционных системах

№	Реакционная система	T , К	r_0 , моль $\text{л}^{-1} \text{мин}^{-1}$	Соотношение скоростей
1	"PhOH + H ₂ O ₂ + H ₂ O"	313	6.7×10^{-8}	$\frac{r_{0(2)}}{r_{0(1)}} = 70$
2	"PhOH + H ₂ O ₂ + O ₃ + O ₂ + H ₂ O"		4.6×10^{-6}	
3	"PhOH + H ₂ O ₂ + H ₂ O"	333	4.0×10^{-7}	$\frac{r_{0(4)}}{r_{0(3)}} = 195$
4	"PhOH + H ₂ O ₂ + O ₃ + O ₂ + H ₂ O"		7.8×10^{-5}	
5	"PhOH + H ₂ O ₂ + H ₂ O"	295	3.7×10^{-7}	$\frac{r_{0(6)}}{r_{0(5)}} = 2 \times 10^4$
6	"PhOH + H ₂ O ₂ + ВУ + H ₂ O"		7.8×10^{-3}	

Таблица 5. Сравнение степеней разрушения фенола в разных реакционных системах

Реакционная система	T , К	t , мин (с)	$\frac{[\text{PhOH}]_0 - [\text{PhOH}]_t}{[\text{PhOH}]_0} \times 100, \%$
"PhOH + H ₂ O ₂ + H ₂ O"	333	80 мин	51.6
"PhOH + H ₂ O ₂ + O ₃ + O ₂ + H ₂ O"	333	50 с	84.2
"PhOH + H ₂ O ₂ + ВУ + H ₂ O"	295	30 с	96.0

системе "PhOH + H₂O₂ + H₂O" при 313 К получена расчетным путем на основе константы скорости, вычисленной с использованием найденных ранее активационных параметров (см. уравнение (3)).

Из рис. 4 следует, что наименьшая степень разрушения фенола наблюдается в реакционной системе "PhOH + H₂O₂ + H₂O". Дополнительное применение O₃-O₂ смеси или волнового удара позволяет существенно повысить степень деградации токсичного органического вещества. В табл. 4 проведено сравнение начальных скоростей расходования фенола в разных реакционных системах.

Из приведенных данных следует, что дополнительное использование O₃-O₂ смеси позволяет повышать начальные скорости расходования PhOH в десятки (при 313 К) и даже сотни (при 333 К) раз. В то же время, дополнительное применение волнового удара повышает начальную скорость расходования PhOH более чем на 4 порядка.

Весьма показательными являются данные по сравнению степеней разрушения фенола в изученных нами реакционных системах (табл. 5). Из этой таблицы следует, что совместное использование пероксида водорода и волнового удара позволяет достигать высокой степени деградации фенола (96%) даже при крайне малом времени воздействия (30 с) и низкой температуре (295 К).

Таким образом, комбинированные методы воздействия позволяют существенным образом уменьшать концентрацию фенола в водных растворах. Наиболее эффективным оказался метод,

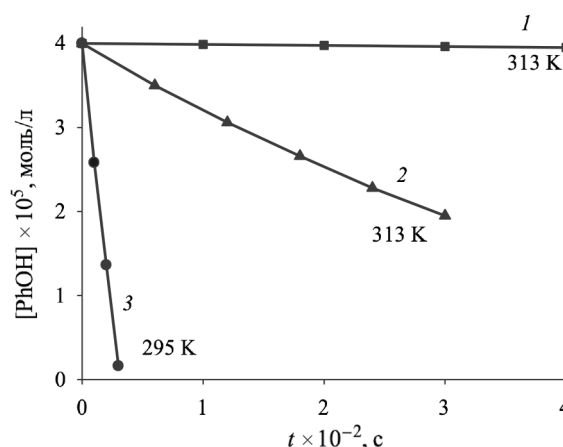


Рис. 4. Кинетические кривые расходования фенола в реакционных системах "PhOH + H₂O₂ + H₂O" (1), "PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O" (2) и "PhOH + H₂O₂ + ВУ + H₂O" (3); $[\text{PhOH}]_0 = 4 \times 10^{-5}$ моль/л (1, 2), $[\text{PhOH}]_0 = 4 \times 10^{-3}$ моль/л (3), $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, $W_{\text{O}_3+\text{O}_2} = 6$ л/ч.

основанный на одновременном воздействии пероксида водорода и волнового удара. Полученные результаты открывают перспективы для дальнейшего изучения и применения названного метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://www.imarcgroup.com/phenol-technical-material-market-report-3>

2. *Аминова А.Ф.* Разработка способа очистки фенолсодержащих сточных вод: Дисс. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2019. 130 с.
3. Перечень рыбохозяйственных нормативов, предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: Изд-во ВНИРО, 1999. 304 с.
4. *Разумовский С.Д., Раковски С.К., Шопов Д.М., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. София: Изд-во Болгарской АН, 1983. 287 с.
5. *Кульский Л.А., Строкач П.П.* Технология очистки природных вод. Киев: Вища шк. Головное изд-во, 1986. 352 с.
6. *Зимин Ю.С.* Кинетика и механизм озонированного окисления спиртов, эфиров, кетонов и олефинов в водной среде. Дисс. ... докт. хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 2006. 302 с.
7. *Комиссаров В.Д., Зимин Ю.С., Хурсан С.Л.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 875. [*Komissarov V.D., Zimin Yu.S., Khursan S.L.* // Kinet. Catal. 2006. V. 47. № 6. P. 850.] <https://doi.org/10.1134/S0023158406060061>
8. *Смирнова В.С., Худорожкова С.А., Ручкина О.И.* // Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура. 2017. Т. 8. № 2. С. 52. <https://doi.org/10.15593/2224-9826/2017.2.05>
9. *Munter R.* // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 2001. V. 50. № 2. P. 59. <https://doi.org/10.3176/chem.2001.2.01>
10. *Sievers M.* Advanced Oxidation Processes. In: Peter Wilderer (ed.) Treatise on Water Science. V. 4. P. 377–408. Oxford: Academic Press, 2011.
11. *Иванцова Н.А., Петрищева М.С.* // Вода: химия и экология. 2013. № 10. С. 90.
12. *Deng Y., Zhao R.* // Curr. Pollution Rep. 2015. V. 1. P. 167. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
13. *Ghime D., Ghosh P.* Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds. In: *Ciro Bustillo-Lecompte (ed.) Advanced Oxidation Processes: Applications, Trends, and Prospects. Chapter 1.* P. 3–14. Publisher: IntechOpen, 2020. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.90192>
14. *Пикаев А.К., Кабакчи С.А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. М.: Энергоиздат, 1982. 200 с.
15. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 1. С. 38. [*Denisov E.T., Denisova T.G.* // Russ. Chem. Bull. 1994. № 1. P. 38.]
16. *Шайхитдинов Р.З., Мустафин А.Г., Гатиятуллин Д.Т., Шайхитдинов Т.Р.* Устройство и способ очистки сточных вод от фенола: Патент на изобретение RU2712565 // Б.И. 2020. № 4.
17. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.