

дает с ростом гидрофобности поверхности.

Установлено, что изменение свободной энергии адсорбции монотонно уменьшается с ростом энергии сольватации, которая в основном определяется полярностью и протонакцепторной способностью растворителя.

Характер зависимости адсорбции от степени гидрофобизации поверхности кремнезема резко меняется при переходе от коричной кислоты к кофейной. Для коричной кислоты, обладающей гидрофильными и гидрофобными центрами взаимодействия с поверхностью, зависимость имеет колоколообразный характер с максимумом при 45.5 % степени метилирования поверхности. Напротив, для кофейной кислоты подобная зависимость монотонно убывает, поскольку введение в ароматическое ядро двух гидроксильных групп лишает молекулу способности к гидрофобному взаимодействию.

Совместный анализ адсорбционных данных, изменения частотных колебаний групп Si–OH и O=C в ИК-спектрах и квантово-химических расчетов позволили предложить структуру адсорбционных комплексов с участием линейных димеров кислоты.

РЕЗЮМЕ. На прикладі коричної і кавової кислот показано, що зміна вільної енергії адсорбції монотонно зменшується з ростом полярності і протонакцепторної здатності розчинника, запропоновано структуру адсорбційних комплексів за участю лінійних димерів кислоти. Встановлено істотний вплив властивостей молекул ад-

сорбата на закономірності адсорбції на гідрофобізованих поверхнях, пов'язаний із введенням OH-заступників у фенільне кільце. Використані в квантово-хімічних розрахунках наближення дали результати, що кількісно і якісно погоджуються з експериментом.

SUMMARY. On an example of cinnamic and caffeic acids it is established, that change of free energy of adsorption monotonously decreases with growth of polarity and ability of solvent, the structure of adsorption complexes with participation of linear dimers of acids is offered. Essential influence on laws of adsorption on hydrophobised surfaces of properties of adsorbate molecules, connected with introduction of OH-groups in phenyl ring is established. Used in theoretical calculations of approximation results, quantitatively and qualitatively agreed with experiment yielded.

1. Чувєв Г.Н., Базилевский М.В. // Успехи химии. -2003. -72, № 9. -С. 827—847.
2. Reichardt C. Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry. -VCH: Weinbeirn, 1988.
3. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
4. Xidos J.D., Li J., Zhu T., Hawkins G.D. et al. // Comp. Chem. -1993. -14. -P. 1347.
5. Cramer C.J., Truhlar D.G. // Chem. Rev. -1999. -99. -P. 2161.
6. Adamson A.W., Gast A.P. // Phys. Chem. Surface. -New York: Wiley, 1997.
7. Provencher S.W. // Comput. Phys. Commun. -1982. -27. -P. 213.
8. Погорельий В.К., Барвинченко В.Н., Пахлов Е.М., Смирнова О. В. // Коллоид. журн. -2005. -67, № 2. -С. 1—5.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 17.02.2005

УДК 544.723.21

Е.Д. Першина, О.В. Вяткина, К.А. Каздобин

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФЕНОЛОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ В СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

На примере кинетики превращения фенолов в слабоминерализованных природных водах предложена схема расчетов массопереноса лимитирующих стадий химических процессов в гомогенной среде с учетом границ раздела фаз, объединяющая принцип квазистационарности с кинетическими параметрами сорбционно-десорбционных переходов. Модель может быть использована как для расчета эффективности природоохранных мероприятий, так и в ряде производственно-технологических схем.

Фенолы являются сырьем для производства синтетических смол и пластиков, синтеза азокра-

сителей, гербицидов и гермицидов [1]. Это и обуславливает присутствие фенолов и продуктов их

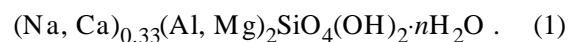
© Е.Д. Першина, О.В. Вяткина, К.А. Каздобин, 2007

превращений в природных водоемах, куда они попадают с производственными, бытовыми и сточными водами различного происхождения [2]. А поскольку для фенолов характерна высокая химическая активность в природных средах, это значительно увеличивает количество химических соединений и токсичных продуктов их превращений. При этом некоторые из них, в частности, хлорфенолы, обладают более высокой токсичностью, чем исходные соединения [3—5].

Кинетика превращений продуктов окисления фенолов в природных водах изучена мало, поскольку экспериментально сложно учесть суммарный эффект деструктивно-окислительных реакций с образованием окисленных форм фенолов в воде и адсорбционно-десорбционных процессов на границе вода—грунт. К рассмотрению проблемы, как правило, привлекают лишь реакции с участием молекулярного кислорода и гидроксильного радикала OH^\bullet в гомогенной среде без учета гетерогенных процессов [6]. Кроме того, во многих схемах не учитывается влияние ионов металлов переменной валентности не только на компонентный состав образовавшихся радикалов окислителей, но и на скорости окисления с их участием.

Цель работы — моделирование кинетики превращения фенолов и продуктов их окисления в природных водоемах на базе деструктивно-окислительных процессов с участием H_2O_2 , согласно схеме Фентона [7, 8], с учетом адсорбционно-десорбционных процессов на границе вода—грунт с целью выявления лимитирующих стадий, влияющих на массоперенос. При рассмотрении адсорбционно-десорбционных процессов в качестве модельного сорбента выбран монтмориллонит как наиболее распространенный в природе минерал, встречающийся практически во всех донных отложениях.

Рассмотрены две модельные системы — гомогенная и гетерогенная. Модельная гомогенная система включала H_2O — H_2O_2 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}$ М, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 50$ мг/л ($5.3 \cdot 10^{-4}$ М). В качестве гетерогенного компонента во вторую систему аналогичного состава вводили бентонит (диаметр фракции 1—3 мм), $m_{\text{бент}} = 5$ г/л. Для исследования адсорбции одно- и двухатомных фенолов использовали щелочно-земельный бентонит из приповерхностной части и с поверхности Кудринского туфогенно-осадочного месторождения у подножия горы Тепебине (Бахчисарайский район, Крым). Данный бентонит относится к группе монтмориллонита, состав элементарной ячейки которого выражен формулой:



В исследуемых системах каждые сутки определяли концентрации промежуточных продуктов окисления фенола — пирокатехина, резорцина и гидрохинона. Эксперимент проводили в течение 14 сут до полного окисления всех двухатомных фенолов. Затем в системах, не содержащих двухатомные фенолы, определяли остаточную концентрацию фенола. Адсорбцию-десорбцию фенолов на бентоните изучали в статическом режиме при температуре 25 ± 1 °С.

Адсорбцию фенолов изучали в интервале их концентрации 0.5—15 мг/л. Навески бентонита массой 1 г выдерживали в 0.05 л растворов соответствующих фенолов. Равновесные концентрации фенолов измеряли через каждые 24 ч в течение 10 сут. После этого адсорбент отфильтровывали, подсушивали на фильтре и измельчали до первоначальных размеров ($d=1$ —3 мм). Полученный материал помещали в колбы, содержащие 0.05 л дистиллированной воды. Концентрацию десорбированных фенолов определяли через 1, 5 и 14 сут.

Концентрации фенола и продуктов его окисления (пирокатехина, резорцина и гидрохинона) в исследуемых окислительных и адсорбционных системах определяли фотоколориметрически в кварцевых кюветках длиной 20 мм: фенол — при рН 10.00 ± 0.2 ($\lambda=440$ нм), гидрохинон — при рН 5—8 ($\lambda=520$ нм, $\epsilon_{\text{отн}}=3.6$ %), пирокатехин — при рН 5—7 ($\lambda=540$ нм, $\epsilon_{\text{отн}}=1.2$ %), резорцин — при рН 5—7 ($\lambda=480$ нм, $\epsilon_{\text{отн}}=2.7$ %) [9].

Качественное тестовое определение двухатомных фенолов в окислительных системах проводили с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ). Использование методик, применяемых для разделения нелетучих фенолов на обычных пластинках для ТСХ, не позволяет добиться четкого разделения всех фенолов. Поэтому для анализа был выбран метод крутого восхождения при факторном планировании эксперимента согласно Броксу и Уилсону [10]. Экспериментально был подобран оптимальный состав растворителя для наиболее полного разделения фенолов — бензол : бензин : этилацетат : уксусная кислота в соотношении 6.5 : 3.8 : 2.6 : 1. Данное соотношение установлено в результате варьирования факторов x_1, x_2, x_3, x_4 (количества бензола, бензина, уксусной кислоты и этилацетата) на двух уровнях. Откликом служила сумма квадратов расстояний от линии старта до первого пятна, между пятнами и от последнего пятна до линии фронта жидкости. Ошибка метода лежит в пределах 10 %, поэтому он использован лишь для качественного определения фенола,

Т а б л и ц а 1

Константы скорости наиболее вероятных реакций распада H_2O_2 с участием OH^\bullet -радикала

№ K_i	Реакция	K_i при 25°C , ч^{-1}	$T_{1/2}$, ч	Литература
3	$\text{HO}_2^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$4.5 \cdot 10^{11}$	$6.66 \cdot 10^{-13}$	[9]
4	$\text{H}_2\text{O}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$1.62 \cdot 10^9$	$1.86 \cdot 10^{-10}$	[16]
5	$\bullet\text{OH} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$4.8 \cdot 10^{11}$	$6.27 \cdot 10^{-13}$	[12]
6	$\bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$3.12 \cdot 10^{11}$	$9.61 \cdot 10^{-13}$	[12]
7	$\bullet\text{OH} + \text{O}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$1.56 \cdot 10^{13}$	$1.93 \cdot 10^{-14}$	[12]
8	$\bullet\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow (o\text{-})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$1.19 \cdot 10^{-2}$	$2.52 \cdot 10^1$	Эксп.
9	$\bullet\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow (n\text{-})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$5.56 \cdot 10^1$	"
10	$\bullet\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow (m\text{-})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$2.94 \cdot 10^1$	"
11	$\bullet\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow (o\text{-})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.43 \cdot 10^1$	"
12	$\bullet\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow (m\text{-})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	$1.26 \cdot 10^{-2}$	$2.38 \cdot 10^1$	"

пирокатехина и резорцина в исследуемых системах. Разделение проводили с помощью стандартных пластин Silufol. Проявителем служила смесь равных количеств 15 %-го раствора FeCl_3 и 1 %-го раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В основу расчетной модели легли схемы механизмов окислительной деструкции фенолов, построенные с учетом имеющихся литературных данных и экспериментально полученных констант скоростей окисления (табл. 1, № 6–10) фенола и пирокатехина, а также скорости адсорбции фенолов на бентоните (уравнение (14)). Для расчета массового баланса в описанных системах сделаны следующие допущения: не учтен солевой состав ввиду слабой минерализации, температурная стратификация (конвективный перенос) и диффузия в объеме (из-за относительно низких концентраций), то есть эти параметры не учитывались вследствие их малых значений. Отобраны также представленные ниже механизмы формирования окислителей, окислительной деструкции и адсорбции в исследуемых системах, которые легли в основу базовых реакций, формирующих материальный баланс.

Реакцию окисления фенолов моделировали на основе известных механизмов и расчетов кинетических параметров распада H_2O_2 в водных растворах с использованием метода квазистационарности. Окислителем служил раствор H_2O_2 , разложение которого на свету при низких концентрациях (менее 10^{-2} М) приводит преимущественно к образованию OH^\bullet -радикалов [9]. Поскольку OH^\bullet — один из наиболее реакционно-способных радикалов, имеющих наивысшую скорость рекомбинации, он может участвовать во взаимодействии

со многими растворенными веществами, окисляя их до нереакционноспособных промежуточных продуктов, вплоть до углекислого газа и воды. Первичными продуктами взаимодействия OH^\bullet с растворенными веществами могут являться радикалы, которые в зависимости от природы вещества могут давать разные продукты взаимодействия, приводящие к регенерации гидроксильных радикалов или продуцированию ингибиторов радикальных реакций в результате рекомбинации и/или диспропорционирования. Известные расчеты показывают, что скорость иницирования OH^\bullet в естественных условиях может достигать 10^{-5} моль/л·сут, при этом стационарная концентрация радикалов составляет порядка 10^{-14} моль/л [4, 9, 10].

На основании анализа литературных и экспериментальных данных нами выбраны наиболее вероятные реакции с участием радикалов окислителей. Для реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ K_1 при 25°C составляет $1.88 \cdot 10^{-7} \text{ч}^{-1}$, а для реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$ K_2 при 25°C равно $1 \cdot 10^{-3} \text{ч}^{-1}$ [13, 16].

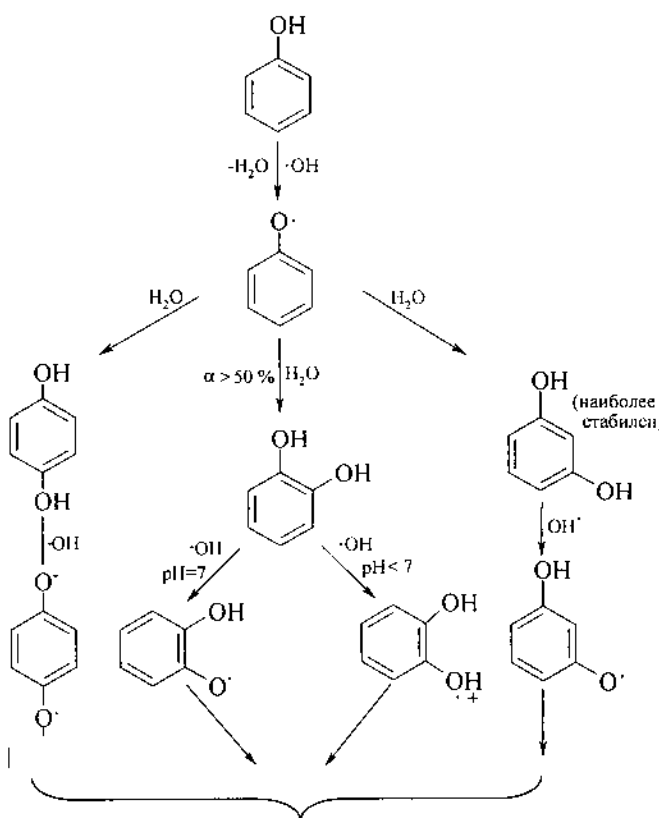
Для учета влияния соединений металлов переменной валентности [10–12] на образование активных окислителей в качестве модельного выбран реактив Фентона [5, 9–15], хорошо отражающий основные превращения (табл. 1, 2). На основании этого предложена схема окислительной деструкции фенола в исследуемой системе (см. ниже).

При этом учтено, что при окислении фенола реактивом Фентона исключается известный механизм гидроксирования непосредственно водой или радикалами OH^\bullet [16, 17], а окисление фенола

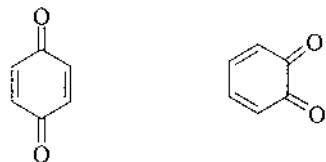
Т а б л и ц а 2

Константы скорости некоторых реакций с участием реактива Фентона [13]

№ K_i	Реакция	K_i при 25°C , ч^{-1}
13	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$	$2.0 \cdot 10^5$
14	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$7.2 \cdot 10^5$
15	$\text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3.2 \cdot 10^8$
16	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+} + \bullet\text{OH}$	80
17	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$	$5.0 \cdot 10^3$
18	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH}$	50



Смесь продуктов конденсации фенолов и их радикалов включает



протекает с промежуточным образованием феноксирадикалов, существование которых подтверждено методом ЭПР [18, 19]. При этом основными продуктами реакции являются пирокатехин, гидрохинон и резорцин, что подтверждено экспериментально методами ТСХ и фотоколориметрии.

На следующем этапе определены лимитирующие стадии суммарного процесса окисления фенола. В расчетах применен принцип квазистационарности в предположении, что концентрация OH^\bullet -радикала мала и стационарна, так как она практически на 9 порядков ниже концентрации всех других компонентов системы.

Формирование в системе $\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}_2—\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ активных окислителей без учета реакций с участием реактива Фентона описывается уравнениями следующего вида:

$$\frac{d_{\text{обр}}[\text{OH}^\bullet]}{dt} = K_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}^\bullet] + K_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2^{\bullet-}]. \quad (2)$$

Поскольку

$$K_a(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}, \quad (3)$$

скорость образования активных окислителей описывается уравнением:

$$\frac{d_{\text{обр}}[\text{OH}^\bullet]}{dt} = [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \left(\frac{K_{12}K_a}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2}{K_5} \left(\frac{K_3K_a}{[\text{H}^+]} + K_4 \right) \right). \quad (4)$$

Окислительная деструкция фенолов (табл. 1, № 5–12) описывается уравнениями:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = -K_8[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]\{[\text{OH}^\bullet] - K_9[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]\}[\text{OH}^\bullet]; \quad (5)$$

$$\frac{d[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{dt} = K_8[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]\{[\text{OH}^\bullet] - K_{10}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]\}[\text{OH}^\bullet]; \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d_{\text{нак}}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{dt} &= \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} + \\ &+ \frac{d[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{dt} = -[\text{OH}^\bullet](k_5[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] + \\ &+ k_{10}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]). \end{aligned} \quad (7)$$

Принимая скорость расходования окислителя $\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt}$ постоянной и учитывая стадии накопления и расходования окислителей с участием реактива Фентона (табл. 2, №15–18), получаем конечное уравнение, описывающее скорость накопления продуктов деструкции фенола в исследуемой системе:

$$\begin{aligned} \frac{d_{\text{нак}}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{dt} &= \frac{1}{k_4} \left(\left(\frac{k_3 k_a}{[\text{H}^+]} + k_4 \right) [\text{H}_2\text{O}_2] + \right. \\ &+ [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}](k_7 + k_{18}) + k_{10}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2] + \\ &+ k_{11}[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2] \left. \right) (k_9[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] + \\ &+ k_{10}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]). \end{aligned} \quad (8)$$

Анализ уравнения (8) позволяет сделать вывод, что лимитирующими факторами деградации фенола являются скорость образования пирокатехина, концентрация фенола, пирокатехина, резорцина, H_2O_2 и pH среды, так как константы скоростей именно этих стадий вошли в итоговое кинетическое уравнение. Поэтому эти параметры определяют степень конверсии фенола в гомогенных превращениях.

Расчет материального баланса в гомогенной системе учитывал следующие параметры: скорость

гидроксирования исходного продукта (фенола), скорость образования и окисления промежуточного продукта (двухатомного фенола, i -го компонента). Итоговое уравнение материального баланса для гомогенной системы принимает вид:

$$V_{i \text{ накопл.}} = V_{\text{расх.}} + V_{i \text{ образ.}} - V_{i \text{ окисл.}}, \quad (9)$$

где

$$V_{\text{расх.фен.}} = V_{\text{конверс.фен.}} - \sum_{x \neq i} V_x \text{ образ. прод. гидроксил.} \quad (10)$$

Для i -го компонента:

$$V_{i \text{ окисл.}} = k_i \cdot C_i \cdot V; \quad (11)$$

$$V_{i \text{ образ.}} = k_a \cdot C_{i-1} \cdot V; \quad (12)$$

$$V_{\text{конверс. фен.}} = k_{i-1} \cdot C_{i-1} \cdot V. \quad (13)$$

Здесь $V_x = k_x \cdot C_{i-1} \cdot V$ (скорость образования резорцина); k_i, k_a, k_{i-1}, k_x — константы скоростей реакций соответствующих стадий; V — объем системы, л; $k, \text{ч}^{-1}$; C , моль/л·ч; индекс $i-1$ соответствует исходному веществу, которое гидроксилируется (фенол).

В качестве базовой модели гетерогенных процессов взята модель, рассмотренная в работе [20], где обнаружена зависимость характера адсорбции от структуры и полярности адсорбируемых соединений. Механизм адсорбции, предложенный в данной монографии, предполагает возможность химического связывания фенолов и продуктов его окисления на бентоните, что позволяет исключить из расчетов десорбцию вследствие необратимого характера адсорбции. Необратимый характер адсорбции подтвержден нами экспериментально: при исследовании десорбции фенолов с бентонита фенол и продукты его окислительной деструкции в воде не обнаружены.

Для определения скорости адсорбции фенолов экспериментально установлена предельная адсорбция, рассчитанная по уравнению Лэнгмюра [21]. Расчет коэффициентов A_∞ и K в уравнении проводили по уравнению:

$$A = A_\infty \frac{C}{C + K}, \quad (14)$$

где A — адсорбция вещества из раствора при равновесной концентрации C ; A_∞ — предельная адсорбция мг/г; $K = K_{\text{адс.}} / K_{\text{десорб.}}$ — константа равновесия процесса сорбции—десорбции; $C / (C + K)$ — степень заполнения поверхности адсорбента, C — равновесная концентрация адсорбируемого вещества, мг/л.

С учетом уравнения (14) и предположения о необратимом характере адсорбции уравнение

материального баланса в гетерогенной системе примет вид:

$$V_{i \text{ накопл.}} = V_{\text{расх.фен.}} + V_{i \text{ образ.}} - V_{i \text{ окисл.}} - V_{\text{адс.}}, \quad (15)$$

где $V_{\text{расх.фен.}} (\text{гетерогенная}) = V_{\text{конверс.фен.}} - \sum_{x \neq i} V_x \text{ образ. прод. гидроксил.} - V_{\text{адс. фен.}}$ (16)

Для i -го компонента:

$$V_{i \text{ окисл.}} = k_i \cdot C_i \cdot V; \quad (17)$$

$$V_{i \text{ образ.}} = k_a \cdot C_{i-1} \cdot V; \quad (18)$$

$$V_{\text{конв. фен.}} = k_{i-1} \cdot C_{i-1} \cdot V; \quad (19)$$

$$V_{\text{адс.}} = (A_{\text{макс}} \cdot M_{\text{адс-та}}) / t_{\text{макс}}; \quad (20)$$

$$V_x = k_x \cdot C_{i-1} \cdot V, \quad (21)$$

где k_i, k_a, k_{i-1}, k_x — константы скоростей реакций соответствующих стадий; V — объем системы, л; $k, \text{ч}^{-1}$; C , моль/л·ч; A , моль/г; $M_{\text{адс-та}}$ г; t , ч. Индекс $i-1$ соответствует исходному веществу, которое гидроксилируется и/или адсорбируется.

Итоговая расчетная модель скорости накопления продуктов окисления фенолов представляет собой объединенный материальный баланс гомогенной и гетерогенной систем, так что именно материальный баланс гетерогенной системы является суммарным.

В рамках базовой расчетной модели учитывали значение эмпирических констант скоростей реакций накопления продуктов окисления фенолов, время накопления и максимальную концентрацию этих продуктов. В эксперименте получены числовые значения этих параметров, подтверждено присутствие гидрохинона, пирокатехина и резорцина. Доказано, что основным продуктом гомогенного окисления являются пирокатехин и резорцин, а в гетерогенной системе к ним добавляется гидрохинон.

На рис. 1 представлены кинетические кривые образования резорцина и пирокатехина в гомогенной системе, из которых видно, что максимальная концентрация продуктов окисления достигается за 108 ч. При этом количество образующегося резорцина в 2 раза меньше, чем пирокатехина, в результате чего константы скоростей их образования составляют $2.52 \cdot 10^1$ и $5.56 \cdot 10^1 \text{ч}^{-1}$ соответственно.

Для гетерогенной системы кинетика окисления носит несколько иной характер. На рис. 2 представлены кинетические кривые окисления фенолов в присутствии бентонита. Следует отметить не только факт появления гидрохинона в системе,

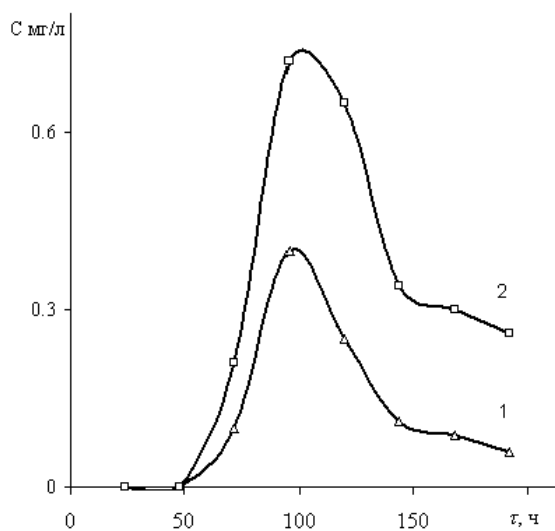


Рис. 1. Кинетика окисления фенолов в гомогенной системе: 1 — резорцин; 2 — пирокатехин. $C_o [H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-2}$, $C_o [C_6H_5OH] = 5.3 \cdot 10^{-4}$ М.

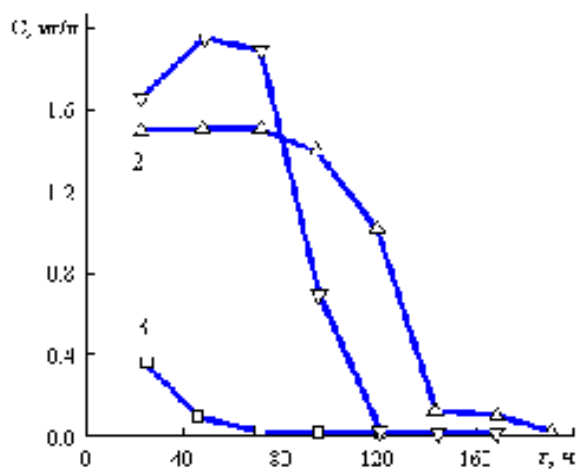


Рис. 2. Кинетика окисления фенолов в модельной системе, содержащей бентонит: 1 — резорцин; 2 — пирокатехин; 3 — гидрохинон. $C_o [H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-2}$, $C_o [C_6H_5OH] = 5.3 \cdot 10^{-4}$ М, $m_{\text{бент.}} = 5$ г, $d = 1-3$ мм.

но и время накопления продуктов окисления фенола до максимальной концентрации, что, по-видимому, связано с наличием катионов металлов переменной валентности, катализирующих распад H_2O_2 . Учет этих стадий в расчетной модели является необходимым условием, в то время как введение в расчетную модель кинетических параметров превращения гидрохинона не является такой необходимостью, поскольку к моменту накопления максимальных количеств резорцина и пирокатехина гидрохинона в системе не обнаруживается. Поэтому были рассчитаны только

константы скоростей образования резорцина и пирокатехина, составившие $2.38 \cdot 10^1$ и $1.43 \cdot 10^1$ $ч^{-1}$ соответственно. Так как экспериментально показано, что время окисления пирокатехина максимально, именно это и должно учитываться при измерении скорости адсорбции в гетерогенной системе, то есть реакция окисления пирокатехина будет лимитировать адсорбционные процессы.

Кроме кинетических параметров реакций окисления, в расчетную гетерогенную модель должна входить скорость адсорбции, измерение которой проводили в нескольких временных режимах, соответствующих временным интервалам окислительных процессов. На рис. 3 представлены изотермы адсорбции фенолов во времени. Необходимость такого эксперимента диктовалась выявлением времени предельной адсорбции. Установлено, что и в случае фенола, и пирокатехина оно составило 240 ч. По полученным данным рассчитаны коэффициенты A_{∞} и K_a и доказано, что адсорбция на бентоните является необратимой, так как оптическая плотность всех исследуемых систем через сутки, пять, десять была равна нулю, что находится в соответствии с данными, полученными авторами работы [20], и связано с образованием устойчивых химических и водородных связей ОН-группы фенола с элементами структуры бентонита.

Корректность полученных кинетических параметров подтверждена решением обратной задачи, состоявшей в получении изотермы адсорбции, совпадающей с экспериментальными результатами. На рис. 4 приведены изотермы адсорбции фенола и пирокатехина на бентоните. Значительные отклонения в областях приближения к предельному значению, то есть отсутствие ярко выраженной точки перегиба на расчетных кривых, объясняется использованием в расчете кинетического уравнения первого порядка, в то время как при неизменности массы адсорбента корректнее было бы применить кинетическое уравнение нулевого порядка. Но поскольку необратимость адсорбции на бентоните предполагает протекание химической реакции, использование уравнения первого порядка более предпочтительно, и, как видно из графиков, вполне объективно описывает процесс адсорбции, не влияя на предельное значение. Кроме того, длительное время эксперимента изменяет площадь истинной поверхности бентонита, что тоже вносит некоторые отклонения относительно расчетных параметров. Однако при всех изложенных соображениях предельные значения адсорбции на расчетных и экспериментальных кривых практически совпадают.

Для проверки работоспособности расчетной модели и для гомогенной, и для гетерогенной системы исходными данными служили начальные концентрации компонентов.

В гомогенной системе:

$$V_{\text{конв. фен.}} = 9.5 \cdot 10^{-8}; \quad V_{\text{х образ. резорц.}} = 2.7 \cdot 10^{-8}; \\ V_{i \text{ образ.}} = 3.9 \cdot 10^{-8}; \quad V_{i \text{ окисл.}} = 4.0 \cdot 10^{-8} \text{ моль/ч.}$$

При этом средняя скорость накопления продуктов окисления составила:

$$V_{i \text{ накопл.}} = V_{\text{расх. фен.}} + V_{i \text{ образ.}} - V_{i \text{ окисл.}} = \\ = (9.5 + 3.9 - 2.7 - 4) \cdot 10^{-8} = 6.7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/ч} = \\ = 0.22 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л-мин.}$$

Для сравнения эмпирически определенная средняя скорость накопления пирокатехина в гомогенной системе равна $(0.20 \pm 0.022) \cdot 10^{-8}$ моль/л-мин (погрешность определения 10%), то есть полученные расчетным путем данные хорошо согласуются с экспериментальными.

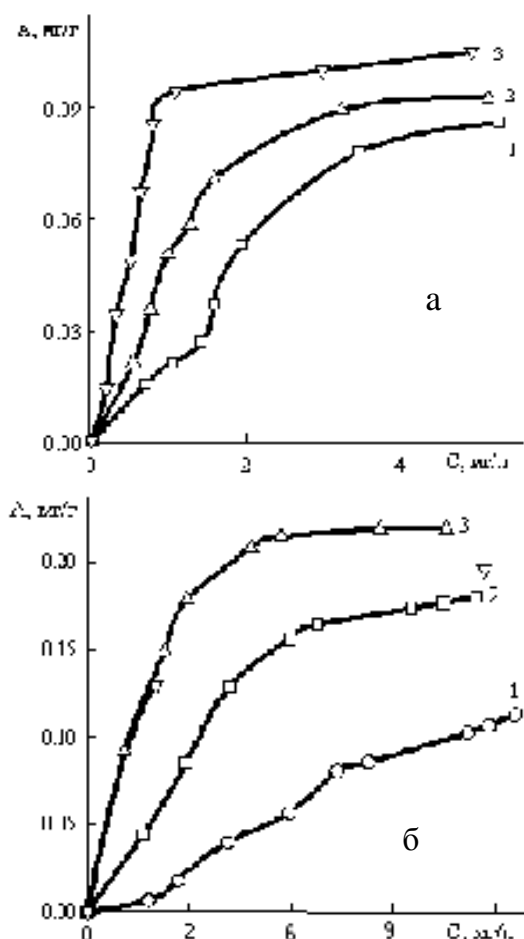


Рис. 3. Кинетика адсорбции фенола (а) и пирокатехина (б) на бентоните в течение времени: 1 — 24; 2 — 120; 3 — 240 ч. $t = 25^\circ\text{C}$, $m_{\text{бент.}} = 1 \text{ г}$, $V = 0.05 \text{ л}$.

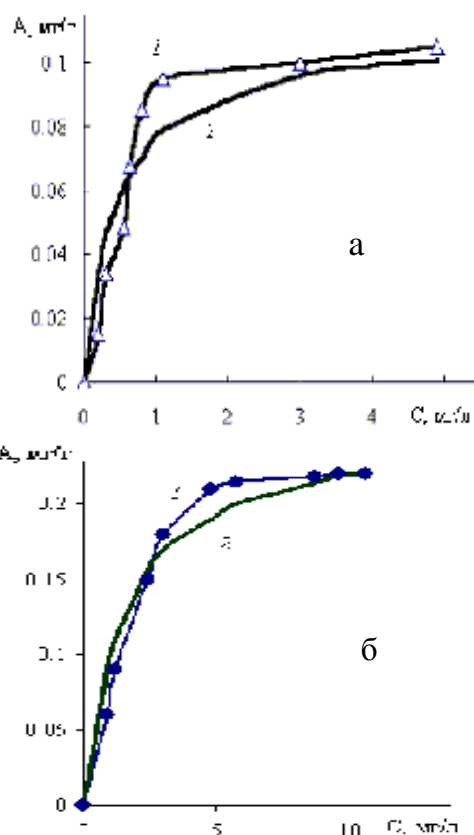


Рис. 4. Изотерма адсорбции фенола (а) и пирокатехина (б) на бентоните: 1 — эксперимент; 2 — расчет ($\tau = 240 \text{ ч}$).

В гетерогенной системе:

$$V_{\text{конв. фен.}} = 60.8 \cdot 10^{-8}; \quad V_{\text{х образ. резорц.}} = 22 \cdot 10^{-8}; \\ V_{\text{х образ. гидрохин.}} = 8.85 \cdot 10^{-8}; \quad V_{i \text{ образ.}} = 33 \cdot 10^{-8}; \\ V_{i \text{ окисл.}} = 5.5 \cdot 10^{-8}; \quad V_{\text{адс. фен.}} = 5 \cdot 10^{-8}; \\ V_{\text{адс. пирокат.}} = 10 \cdot 10^{-8} \text{ моль/ч.}$$

Средняя скорость накопления составила:

$$V_{i \text{ накопл.}} = V_{\text{расх. фен.}} + V_{i \text{ образ.}} - V_{i \text{ окисл.}} - \\ - V_{i \text{ адс.}} = (60.8 - 22 - 8.85 - 5 + 33 - 5.5 - \\ - 10) \cdot 10^{-8} = 42.45 \cdot 10^{-8} \text{ моль/ч} = 1.41 \text{ моль/л-мин.}$$

Экспериментально определенная средняя скорость накопления пирокатехина в гетерогенной системе равна $(1.45 \pm 0.19) \cdot 10^{-8}$ моль/л-мин (погрешность определения 13%).

Таким образом, полученная расчетная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволяет сделать вывод о возможности использования ее в качестве базовой для оценки предельной экологической нагрузки и скорости массопереноса такого рода загрязните-

лей в слабоминерализованных природных водоемах. Кроме того, подобный подход, объединяющий принцип квазистационарности для расчета лимитирующих стадий процесса, влияющих на общий массоперенос, с кинетическими параметрами сорбционно-десорбционных переходов, может быть использован не только в природоохранных мероприятиях, но и в ряде производственно-технологических схем для оценки скорости конверсии веществ, эффективности сорбентов и других процессов с участием границ раздела фаз.

РЕЗЮМЕ. На прикладі кінетики перетворення фенолів у природних водах в умовах слабкої мінералізації запропоновано схему розрахунків масопереносу стадій лімітуючих хімічних процесів з урахуванням границі розділу фаз, що поєднує принцип квазістаціонарності з кінетичними параметрами сорбції—десорбції. Модель може бути використана як для розрахунку ефективності природоохоронних заходів, так і в ряді виробничо-технологічних схем.

SUMMARY. On the example of kinetics of phenols transformation in natural waters in conditions of weak mineralization the model for the mass-transfer calculations in presence of interphase boundaries, merging the principle of quasi-stationary state for calculation of limiting stages of chemical processes in homogeneous medium with kinetic parameters of sorption/desorption is offered. The model can be utilized both for the calculation of efficiency of environment protection provisions, and in a row of industrial — flow charts.

1. *Duca G.* Ecological Chemistry: Milestones of Development // ECOLOGICAL CHEMISTRY, 2005. - Chisinau, Republic of Moldova. -P. 10—53.
2. *Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M.A. et al.* // Appl. Catal. B: Environmental. -2004. -**47**. -P. 219—256.
3. *Вредные вещества в промышленности* / Под ред Н.В.

- Лазарева, И.Д. Радаскиной. -М.: Химия, 1977. -Т. 3.
4. *Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Штамм Е.В.* Введение в экологическую химию водной среды // ECOLOGICAL CHEMISTRY, 2005. -Chisinau, Republic of Moldova. -С. 78—84.
5. *Lee Ch., Yoon J.* // Chemosphere. -2004. -**56**. -P. 923—934.
6. *Коренман Н.М.* Методы количественного химического анализа. -М.: Химия, 1989.
7. *Лурье Ю.Ю., Рыбников А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. -М.: Химия, 1974.
8. *Кабардин С.А., Макаров К.А.* Тонкослойная хроматография в органической химии. -М.: Химия, 1978.
9. *Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И.* // Журн. физ. химии. -1984. -**58**, № 9. -С. 2358—2360.
10. *Богдановский Г.А.* // Неорганические перекисные соединения: Сб. статей АН СССР. -М., 1975. -С. 35, 36.
11. *Алатини Л.Д.* Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. -Кишинев, 1993.
12. *Pershina Ye.D.* // Proc. 4th Training workshop on the calculation and mapping of critical loads for air pollutants relevant for the UN/ECE Convention on LRTAP in EAST and South East European countries. -Sudak, UA, Oct. 2002. -P. 95—99.
13. *Легенченко И.А., Ступиченко Р.Н.* // Журн. физ. химии. -1977. -**51**, № 9. -С. 2253—2256.
14. *Kremer M.L.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1. -1988. -**84**, № 11. -P. 4145, 4146.
15. *Luo Y., Kustin K., Epstein I.R.* // Inorg. Chem. -1988. -**27**, № 14. -P. 2489—2496.
16. *Aubry J.M.* // J. Amer. Chem. Soc. -1985. -**107**. -P. 5844—5849.
17. *Callul M., Marce R.M., Ramirez De La Piscina et al.* // Thermochim. Acta. -1988. -**125**. -P. 319—325.
18. *Ингольд К.У., Робертс Б.Р.* Реакции свободнорадикального замещения / Под ред. И.П. Белецкой. -М.: Мир, 1974.
19. *Прайор У., Мид Д., Борг Д. и др.* Свободные радикалы в биологии / Под ред. У. Прайор. -М.: Мир, 1979. -Т. 2.
20. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
21. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. -М.: Высш. шк., 2001.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
Симферополь
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 16.09.2005