

УДК 542.943.5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. С. ГОРБЕНКО-ГЕРМАНОВ, Н. М. ВОДОПЬЯНОВА, Н. М. ХАРИНА,  
М. М. ГОРОДНОВ

## ОКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИНИЦИИРУЕМОЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАСПАДОМ ОЗОНА В ЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 4 I 1973)

Данная работа проводилась для определения оптимальных условий полного окисления озоном ацетона и других компонентов производственных сточных вод с целью их обезвреживания методом озонирования.

Окисление предельных органических соединений озоном изучено недостаточно. В обзорах Лонга <sup>(1)</sup> и Бейли <sup>(2)</sup> описано окисление некоторых углеводородов в газовой фазе, а также спиртов, альдегидов и эфиров; в <sup>(3)</sup> приведено окисление углеводородов и спиртов при температуре  $-78^{\circ}\text{C}$ . Отмечено, что при взаимодействии ацетона (энольной формы) с озоном образуются надуксусная кислота и формальдегид; показано, что кетоформа не реагирует с озоном при  $-78^{\circ}\text{C}$  <sup>(3)</sup>. Сведения о механизме, кинетике, а также промежуточных и конечных продуктах окисления ацетона озоном в водных растворах в литературе отсутствуют. Существенно, что в опубликованных работах не рассматривалась связь между механизмом распада озона и его окислительным действием.

В статье изложены результаты исследования механизма окисления озоном ряда предельных органических соединений в водных средах, проведенного в сочетании с предложенным механизмом распада озона <sup>(4)</sup>. В работе применялся озонированный кислород с концентрацией 50—70 мг  $\text{O}_3$  в 1 л  $\text{O}_2$ . Контактная термостатируемая ячейка представляла собой стеклянный цилиндр с впаянным в дно фильтром Шотта № 3, через который со скоростью 150 мл/мин подавалась озono-кислородная смесь. Объем раствора составлял 25—40 мл, время озонирования изменялось от 0,5 до 60 мин., концентрация исследуемых соединений — от 1 до 30 ммол/л, температура — от 1 до  $60^{\circ}$ , рН растворов — от 2 до 13,8. Все промежуточные и конечные продукты окисления были идентифицированы методами газожидкостной хроматографии, полярографии, перманганатометрии, колориметрии и нефелометрии (чувствительность определения отдельных компонентов  $5 \cdot 10^{-6}$ — $10^{-4}$  мол/л с ошибкой 4—10%). Большинство аналитических методик было разработано специально для данной работы. Предварительно было установлено, что все исследованные соединения в условиях эксперимента кислородом не окисляются.

Было найдено, что при  $\text{pH} \leq 7$  озоном окисляются лишь спирты, альдегиды, муравьиная и щавелевая кислоты (т.е. вещества, сравнительно легко окисляющиеся и менее энергичными окислителями), причем скорость их окисления с увеличением кислотности замедляется и существенным образом зависит от температуры \*. В щелочной среде все исследованные соединения окисляются полностью до углекислого газа (карбоната) и воды. Окисление сопровождается понижением рН и протекает постадийно с пре-

\* Скорость окисления формальдегида озоном при рН 3,9 и понижении температуры с  $60^{\circ}$  до  $25^{\circ}\text{C}$  уменьшается в 6 раз; при температуре  $25^{\circ}$  и понижении рН с 7,1 до 3,9 — в 7,4 раза (по данным Н. К. Басковой).

Таблица 1

Окисление озонном некоторых предельных органических соединений в щелочных водных растворах (исходная концентрация 20—30 ммол/л)

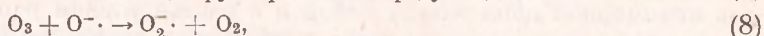
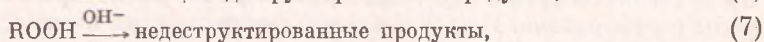
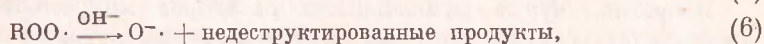
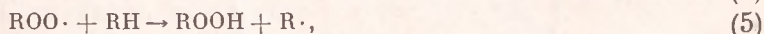
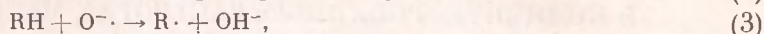
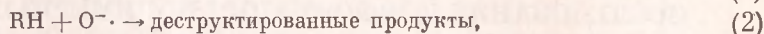
| №№<br>п.п. | Соединение                                                                   | Промежуточные продукты окисления (конечные продукты — углекислый газ (карбонат) и вода)                                                                                                                                                                               |
|------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1          | CH <sub>4</sub> <sup>1</sup>                                                 | CH <sub>3</sub> O→HCOO <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                                                                   |
| 2          | CH <sub>3</sub> OH                                                           | CH <sub>2</sub> O→HCOO <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                                                                   |
| 3          | CH <sub>2</sub> O                                                            | HCOO <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                                                                                     |
| 4          | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>2</sup>                              | CH <sub>3</sub> CHO→CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> →CHOCOO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup>                                                                                                                                                         |
| 5          | CH <sub>3</sub> CHO <sup>2</sup>                                             | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> →CHOCOO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup>                                                                                                                                                                             |
| 6          | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> 2,3                                         | CHOCOO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                                               |
| 7          | COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup> 3                                         | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> или HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (конечный продукт)                                                                                                                                                                                    |
| 8          | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>1,2,4</sup>             | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> и CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO                                                                                                                                                                                               |
| 9          | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>2,4</sup>            | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO→CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> →CH <sub>3</sub> CO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —CO—COO <sup>-</sup>                                                                                                      |
| 10         | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO <sup>2,4</sup>                           | COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup><br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> →CH <sub>3</sub> CO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —CO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —CO—COO <sup>-</sup>                                           |
| 11         | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> 2                           | COO <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 12         | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> 2,3                                        | CH <sub>3</sub> CO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —CO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup>                                                                                                                                                        |
| 13         | COO <sup>-</sup> —CH <sub>2</sub> —COO <sup>-</sup>                          | CH <sub>3</sub> CO—COO <sup>-</sup> →CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> →CHO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup><br>COO <sup>-</sup> —CO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —CO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup> |
| 14         | CH <sub>3</sub> CO—COO <sup>-</sup> 2,3                                      | COO <sup>-</sup> —CO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                             |
| 15         | COO <sup>-</sup> —CO—COO <sup>-</sup>                                        | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> →CHO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup><br>COO <sup>-</sup> —CO—COO <sup>-</sup> →COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup>                                                                             |
| 16         | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>1</sup> | COO <sup>-</sup> —COO <sup>-</sup><br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                               |

<sup>1</sup> Озонировались насыщенные растворы углеводородов. <sup>2</sup> На первой стадии образуется 3·10<sup>-4</sup>—8·10<sup>-4</sup> мол/л формальдегида. <sup>3</sup> На первой стадии образуется 2·10<sup>-2</sup>—5·10<sup>-4</sup> мол/л H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. <sup>4</sup> На первой стадии образуется < 10<sup>-3</sup> мол/л CH<sub>3</sub>CHO.

имущественным неdestructивным превращением метиленовых и метильных групп соответственно в карбонильные и карбоксильные (табл. 1). Скорость окисления при изменении температуры от 1 до 60° практически не меняется, а определяется лишь количеством полезно прореагировавшего озона, которое в свою очередь зависит от исходной концентрации OH<sup>-</sup>-ионов и молярного отношения [OH<sup>-</sup>] / [M] (где M — окисляющееся вещество). На примере ацетона было показано, что при [OH<sup>-</sup>] / [M] ≪ 1 окисление протекало не полностью, поскольку нейтрализация раствора образовавшимися кислотами (до pH ≈ 7) прекращала дальнейшее окисление. При [OH<sup>-</sup>] / [M] ≫ 1 окисление проходило полностью, но замедлялось из-за параллельно протекающего каталитического распада озона. Оптимальными с точки зрения полноты и скорости окисления, а также эффективности использования озона являются отношения [OH<sup>-</sup>] / [M] близкие к единице. В каждом конкретном случае это отношение зависит также от расхода OH<sup>-</sup>-ионов на полное окисление данного соединения до углекислого газа (карбоната) и воды (в случае ацетона [OH<sup>-</sup>] / [M] = 6).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что энергичное окисление предельных органических соединений озонном в щелочных средах протекает по радикальному механизму и инициируется первичным распадом озона. В (4) было показано, что озон распадается через промежуточные ион-радикалы O<sub>3</sub><sup>-·</sup> и O<sub>2</sub><sup>-·</sup>, в процессе образования и гибели которых участвуют гидроксильные радикалы OH<sup>·</sup> (существующие в сильнощелочных средах в форме O<sup>-·</sup>). При [OH<sup>-</sup>] / [M] = 1 — 10, т.е. в условиях соизмеримых концентраций OH<sup>-</sup>-ионов и M, взаимодействие образовавшихся OH<sup>·</sup>-радикалов с органическим веществом становится более вероятным, чем их гибель в результате рекомбинации или других бесполезных для окисления элементарных актов. Радикальный механизм окисления подтверждается также независимостью скорости процесса от температуры. Поскольку OH<sup>·</sup> имеет большое «сродство» к водороду, сравнимое лишь с энергией отрыва водорода атомарным фтором, то можно полагать, что гидроксильные радикалы реагируют по механизму отрыва водорода с последующим автоокислением образовавшихся органических радикалов молекулярным кислородом. Наряду с преимущественным отрывом водорода параллельно происходит незначительный разрыв C—C-связей, что подтверждается об-

разованием на первой стадии малых количеств продуктов деструкций (формальдегид, ацетальдегид, ацетат). Образование на первой стадии окисления незначительных количеств перекиси водорода, являющейся промежуточным продуктом распада озона <sup>(4)</sup>, может быть объяснено параллельно протекающим каталитическим распадом. На основании полученных экспериментальных данных может быть предложен следующий механизм окисления предельных органических соединений озоном в щелочных водных растворах:



Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
16 XII 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. Long, Chem. Rev., 27, 437 (1940). <sup>2</sup> P. S. Bailey, Chem. Rev., 58, 525 (1958). <sup>3</sup> Advances in Chemistry Series, 3, № 77 (1968). <sup>4</sup> Д. С. Горбенко-Германов, И. В. Козлова, ДАН, 210, № 4 (1973).