

УДК 544.54

ФОТОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В БЕСКИСЛОРОДНЫХ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФЕНОЛА

Х.Ф.Мамедов

Институт Радиационных Проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, Баку, ул.Ф.Агаева,9; e-mail: xagani06@mail.ru

Установлены различия путей фотолитического превращения фенола в его бескислородных и кислородсодержащих водных растворах. На основании сравнительного анализа термодинамических постоянных элементарных реакций этих процессов предложены механизмы, объясняющие фотолитические превращения в бескислородных и кислородсодержащих водных растворах фенола.

Ключевые слова: фотолитические превращения, водные растворы фенола, константа скорости элементарной реакции.

В сточных водах нефтеперерабатывающих заводов наряду с углеводородами часто встречаются и фенолы, которые уничтожают микроорганизмы, участвующие в процессах биологической очистки в аэротенках. Очистка сточных вод от фенолов, имеющих высокие антиоксидантные свойства, в течение долгих лет оставалась в центре внимания радиационно-химической технологии. Особое внимание технологов и научных работников было обращено к процессам очистки загрязненных вод конкретных производств [1-15]. Радиолитические и фотолитические процессы, протекающие в

водных растворах фенолов, нашли свои отражения в многочисленных литературных материалах [1-19]. Спектр полученных результатов определялся исследуемыми областями конкретных технологических процессов, конечной целью проведенных исследований и разнообразием изученных систем. Следовательно, имеется потребность в проведении систематических, целенаправленных исследований в области очистки сточных вод от фенолов, изучении механизмов протекающих процессов и разработки эффективных технологических процессов очистки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Фотолиз водных растворов фенола проведен в стеклянной ячейке ($l=10$ sm, $V=100$ sm³) снабженной окошком из LiF и вакуумным краном и в ячейке из очищенного кварца. В реакционную ячейку наливали 10 мл приготовленного раствора. Реакционную ячейку закрепляли лапами металлического штатива вертикально. При фотолизе, лучи УФ-света были направлены снизу вверх, перпендикулярно к LiF окошке реакционной ячейки. В качестве модельных систем изучен раствор фенола (0.02M), насыщенного молекулярным кислородом (раствор в ячейке с открытым краном) и бескислородный раствор (обезгаженный раствор в ячейке с закрытым вакуумным краном). При этом в

течение всего процесса облучения раствора ячейки с открытым краном, приблизительно 0.001 M кислорода всегда находится в растворенном состоянии в 10 мл водного раствора, т.е. в течение всего эксперимента по мере расходования кислорода в реакционной жидкой среде происходит поступление адекватного количества кислорода в эту среду. Воздух (O₂) барботировали через раствор во время облучения (расход воздуха 600 мл/мин). Содержание перекиси водорода в исследуемых растворах определяли фотоколориметрически по интенсивности окраски перекиси водорода в присутствии Ti(SO₄)₂ [14,20].

В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали ртутную лампу сверхвысокого давления ДРК-120, работающей с естественным охлаждением в непрерывном режиме, снабженной пускорегулирующей аппаратурой. При облучении растворов лампой ДРК-120 мощность поглощенной дозы УФ-излучения (при фиксированном положении реакционной ячейки), измеренная ферриоксалатным актинометром [6, 20] и по образованию моноокиси углерода из ацетона ($T=413$ К, $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}=5.3$ кПа, $\Phi_{\text{CO}}=1$) [20, 21], составляла $3.2 \cdot 10^{15}$ эВ/г·с.

ИК-спектральный анализ облученных УФ-светом растворов фенола проводили на спектрометрах «Specord-IR», «Specord-UV» (Carl-Zeiss) для идентификации органических соединений).

Качественное и количественное определение компонентов в облученных водных растворах фенола, а также полициклических соединений проводили с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (LC-10 AVP, LCMS-8040), газовой хроматографии (GC-2010, LXH-80) и хроматомассспектрометрии (GCMS-QP 2010, GCMS-TQ8030).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фотолитические процессы, протекающие в бескислородных и кислородсодержащих водных растворах фенола, подробно описаны нами в [20]. С целью выяснения механизма превращения фенола, включающего возможные элементарные реакции и детального описания путей преобразования фенола, нами была изучена кинетика превращения фенола и образования продуктов при фотолизе его кислородсодержащих и бескислородных водных растворов.

Для изучения механизма фотолитических превращений, протекающих в облученных растворах фенола, проанализируем известные из научной литературы термодинамические данные и константы для компонентов и элементарных реакций этих превращений.

Расстояние между атомами кислорода и водорода в гидроксильной группе воды составляет $1.0 \cdot 10^{-10}$ м, а энергия этой связи равна 485 кДж/моль = 5 эВ/молек [22]. Расстояние между OH группами различных молекул воды (водородная

связь) составляет $1.7 \cdot 10^{-10}$ м, энергия одной водородной связи равна 29 кДж/моль = 6.9 ккал/моль, а общая энергия двух водородных связей (O-H...O-H...O-H) составляет 58 кДж/моль = 13.8 ккал/моль [18, 20].

Энергия связи между атомами кислорода и водорода в OH группе фенола равна $E_{\text{O-H}} = 380$ кДж/моль = 88.3 ккал/моль (или 3.8136 эВ/молек) [18, 20]. С уменьшением σ -констант Гаммета n -заместителей (с увеличением донорной способности заместителя) снижается прочность этой связи (примерно на $4-6$ ккал/моль или на $0.17-0.26$ эВ/молек), присутствие же в этих n -замещенных фенолах заместителей в o -положении (например: *трем*-бутилфенол) снижает прочность связи между атомами кислорода и водорода в OH группе фенола еще примерно на 5 ккал/моль или 0.21 эВ/молек [18]. Зависимость $E_{\text{O-H}}$ от σ -констант заместителей описывается уравнениями [24]:

$$E_{\text{O-H}} = 82.1 + 5.5 \cdot \sigma \quad (\text{для } o, n\text{-замещенных фенолов, PhOH I})$$

$$E_{\text{O-H}} = 88.0 + 5.2 \cdot \sigma \quad (\text{для } o\text{-незамещенных фенолов, PhOH II})$$

Энергия одного кванта УФ-света с длиной волны 254 нм составляет 4.88 эВ, а с длиной волны 365 нм составляет 3.4 эВ [20, 21]. Благодаря этим показателям становится ясно, что энергия квантов УФ-света с

длиной волны 254 нм достаточна для разрыва O-H связей фенолов, то есть для того, чтобы образовать первичные радикалы, способствующие началу реакции.

Кинетические кривые превращения фенола в различных растворах, а также кривые образования продуктов реакции показаны на рис.1 и 2.

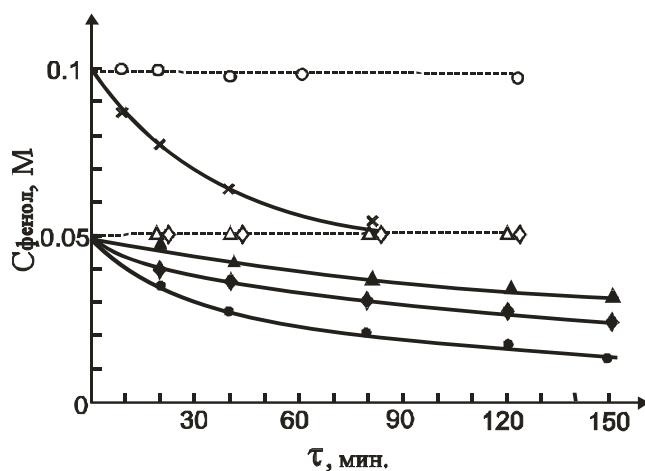


Рис.1 Кинетические кривые разложения фенола при УФ-облучении барботируемым воздухом водных растворов фенола (расход воздуха 600 мл/мин).

× - УФ-облучение при 60°C барботируемого воздухом водного раствора (0.1M) фенола;
 ● - УФ-облучение при 60°C барботируемого воздухом водного раствора (0.05M) фенола;
 ▲ - УФ-облучение при 60°C барботируемого воздухом водного раствора смеси 0.05M фенола и 0.025M CaOCl₂;
 ◆ - УФ-облучение при 60°C барботируемого воздухом водного раствора смеси 0.05M фенола и 0.012M CaOCl₂;
 о, Δ, ◇ - изменение концентрации фенола в разных растворах при нагреве этих растворов до 60°C (без облучения).
 * - количество активного хлора в CaOCl₂ составляет 32-35 %.

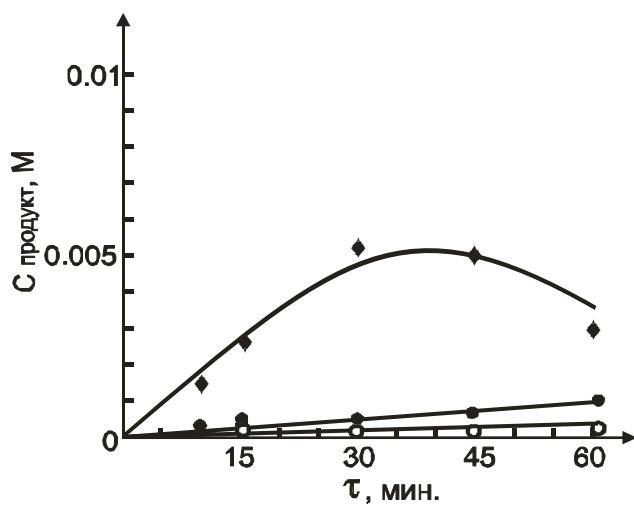
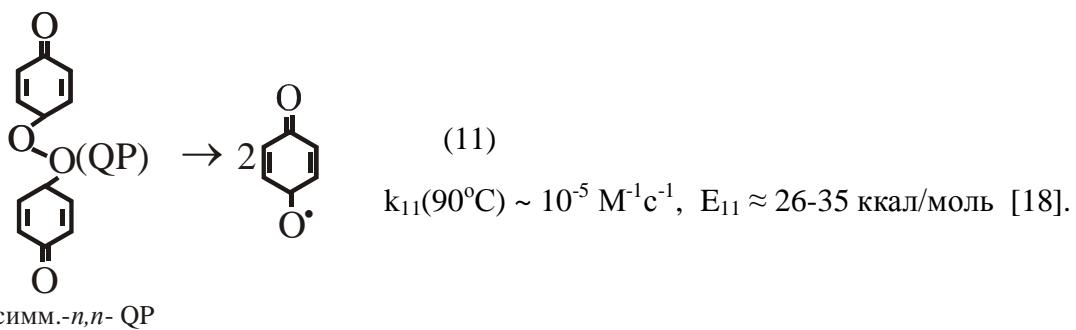
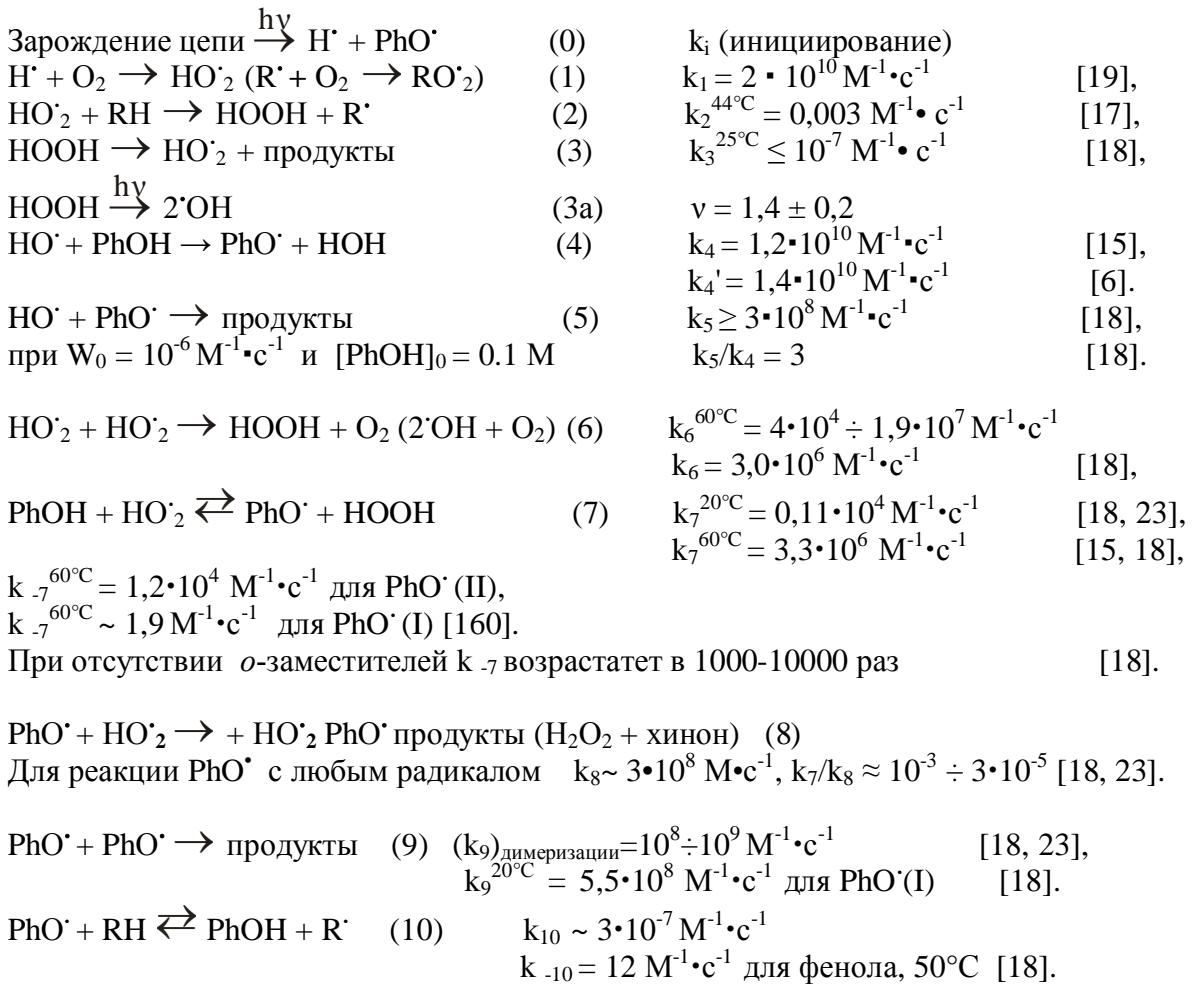


Рис.2. Кинетические кривые образования димеров и теломеров при УФ-облучении кислородсодержащих и бескислородных водных растворов фенола.

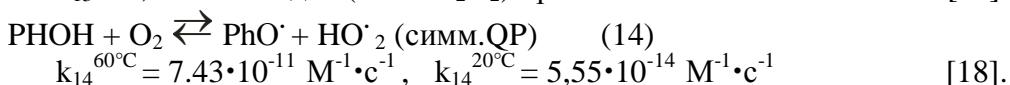
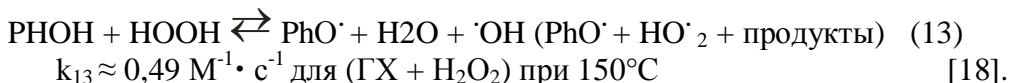
○ - образование димеров в растворе фенол (0.02M)-H₂O,
 ◆ - образование димеров в растворе фенол (0.02M)-H₂O-O₂ (0.001M),
 ● - образование теломеров в растворе фенол (0.02M)-H₂O-O₂ (0.001M).

Основные процессы, протекающие при облучении кислородсодержащих и бескислородных растворов фенола или

других органических соединений, могут состоять из нижеследующих элементарных стадий:



Радикалы HOPhO^\cdot устойчивы при 25°C , но заметно распадаются при 70°C и выше:
 $k_{12} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k_{-12} \approx 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ [18].



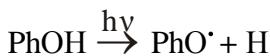
$2\text{PhO}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhOO}_2\text{PhO}$ (симм-QP)	(15)	$k_{15} = 5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[18, 23]
$\text{PhO}^\cdot + \text{HOON} \rightarrow \text{HOPhO} + \text{HO}^\cdot$	(16)	$k_{16} = 10^2 \div 10^1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	
		$k_{16} \leq k_{-7}$	[17, 18, 23].
$\text{PhO}^\cdot + \text{Ph}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{PhOH} + \text{Ph}'\text{O}^\cdot$	(17)	$k_{17}^{25^\circ\text{C}} \approx 3 \div 300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[17].
$\text{H}^\cdot + \text{PhOH} \rightarrow \text{PhO}^\cdot + \text{H}_2$	(18)	$k_{18} = 1,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[18]
$\text{H}^\cdot + \text{PhO}^\cdot \rightarrow \text{PhOH}$	(18')	$k_{18'} \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[18]
$\text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{H}_2$	(19)	$k_{19} = 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{PhOH} \rightarrow \text{продукты}$	(20)	$k_{20} = (1,7 \div 5,0) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{продукты}$	(21)	$k_{21} = 16 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$	(22)	$k_{22} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$	(23)	$k_{23} = (1,5 \div 2,16) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{H}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(2\cdot\text{OH})$	(24)	$k_{24} = 2,0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$	(25)	$k_{25} = 5,8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	(26)	$k_{26} \approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2$	(27)	$2k_{27} = 2,0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{H}^\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	(28)	$k_{28} = 2,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(29)	$2k_{29} = 1,06 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{H}^+_{\text{aq}} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	(30)	$k_{30} = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{H}^+_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	(31)	$k_{31} = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{H}^+_{\text{aq}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot$	(32)	$k_{32} = 5,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	(33)	$k_{33} = 4,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{Cl}^- + \cdot\text{OH} + \text{H}^+_{\text{aq}} \rightarrow \text{Cl}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	(5a)	$k_{5a} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	(34)	$k_{34} \approx 10^8 \div 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[17, 19, 23]
$\text{H}^\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\cdot$	(1a)	$k_{1a} = (2,5 \div 4,5) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19, 20]
$\cdot\text{OH} + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{HOCl}^-$	(5b)	$k_{5b} = 4,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[8, 20]
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-_{\text{aq}}$	(35)	$2k_{35} = 1,12 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{OH}^-_{\text{aq}}$	(36)	$k_{36} = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-_{\text{aq}}$	(37)	$k_{37} = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\cdot\text{OH} + \text{OH}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	(38)	$k_{38} = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19]
$\text{O}^- + \text{PhOH} \rightarrow \text{PhO}^\cdot + \text{OH}^-_{\text{aq}}$	(39)	$k_{39} \sim 10^7 \div 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19, 23]
$\text{H}^+_{\text{aq}} + \text{PhOH} \rightarrow \text{продукты}$	(40)	$k_{40} = (1,6 \div 8,8) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19, 23]
$\text{OH}^-_{\text{aq}} + \text{PhOH} \rightarrow \text{продукты}$	(41)	$k_{41} = (1,0 \div 7,0) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	[19, 23].

Реакции (1a), (2), (3), (10), (5a), (5b), (34) имеют место только в случае присутствия в фенольных водных растворах хлорсодержащих компонентов или органических примесей. При фотолизе чистого водного раствора фенола вместе реакций (2), (3) и (10) имеют место соответственно реакции (7), (3a) и (17). Протекание реакций (20), (21), (22), (23), (30), (31), (32), (35), (36), (37), (38), (39), (40) и (41) исключаются из-за энергетической запрещенности образования ионов и электронов при фотолизе водных растворов [16, 21, 22, 24]. С учетом указанных исключений, а также с учетом

присутствия или отсутствия молекулярного кислорода в облучаемых УФ-светом растворах фенола легко определить последовательность элементарных реакций для обоих процессов, т.е. для фотолиза кислородсодержащих и бескислородных водных растворов фенола.

На основании полученных экспериментальных результатов и сравнительного анализа термодинамических данных элементарных реакций, предложены механизмы, описывающие фотолитические превращения фенола в кислородсодержащих и бескислородных водных растворах.

1. Принципиальная схема фотолитических процессов, протекающих в бескислородных водных растворах фенола



(0)



(9e)

$$k_9^{25^\circ\text{C}} = 1.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$
 диспропорционирование для *o*-незамещенного PhO^\cdot ;

$$k_9^{25^\circ\text{C}} = 10^6 \div 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$
 диспропорционирование для *o*-замещенного PhO^\cdot .

Реакция диспропорционирования (9e) скорость разложения фенола (0.05M) по более вероятна для замещенных фенолов. реакции (0) равна 10^{-8} M/с . Используя Образовавшиеся хиноны в реакциях с значения констант скоростей для радикалами и водородными атомами (12) элементарных реакций, значения концентраций для исходных и промежуточных компонентов этих реакций, оценивали соотношение скоростей элементарных реакций к значению скорости элементарной реакции (18):

$\text{PhOH} \xrightarrow{h\nu} \text{PhO}^\cdot + \text{H}$	(0) $I = 10^{-8} \text{ M/с}$	$W_0 / W_{18} = 10^{-8}$,
$\text{H}^\cdot + \text{PhOH} \rightarrow \text{PhO}^\cdot + \text{H}_2$	(18) $k_{18} = 1.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{18} / W_{18} = 1$,
$\text{H}^\cdot + \text{PhO}^\cdot \rightarrow \text{PhOH}$	(18') $k_{18'} \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{18'} / W_{18} = 10^{-6}$,
$\text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2$	(27) $2k_{27} = 2.0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{27} / W_{18} = 10^{-6}$,
$\text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{H}_2$	(19) $k_{19} = 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{19} / W_{18} = 5.6 \cdot 10^{-6}$,
$\text{PhO}^\cdot + \text{PhOH} \rightleftharpoons \text{PhOH} + \text{PhO}^\cdot$	(17) $k_{17}^{25^\circ\text{C}} \approx 3 \div 300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{17} / W_{18} = 10^{-7} \div 10^{-9}$
$\text{PhO}^\cdot + \text{PhO}^\cdot \rightarrow \text{теломеры}$	(9) $(k_9)_{\text{димеризации}} = 10^8 \div 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_9 / W_{18} = 10^{-7}$.
$\text{HO}^\cdot + \text{PhOH} \rightarrow \text{PhO}^\cdot + \text{HOH}$	(4) $k_4 = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_4 / W_{18} = 10^{-5}$
$\text{HO}^\cdot + \text{PhO}^\cdot \rightarrow \text{продукты}$	(5) $k_5 = 3.6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_5 / W_{18} = 10^{-11} \div 10^{-12}$
$\text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	(28) $k_{28} = 2.2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{28} / W_{18} = 10^{-11} \div 10^{-12}$.

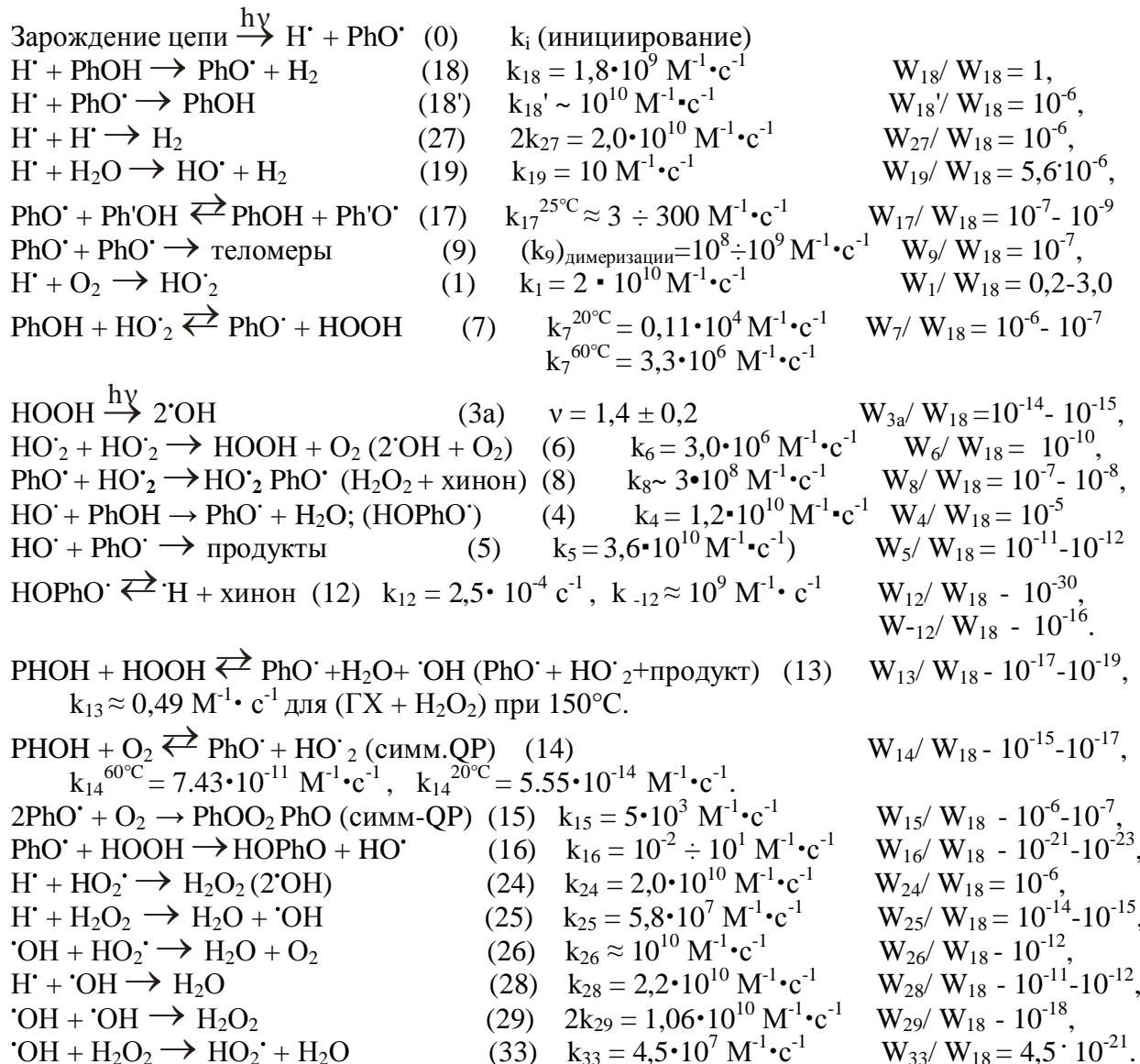
Образовавшиеся атомы водорода, в основном участвуют в реакции (18), что приводит к образованию феноксильных радикалов. В реакции (18') феноксильные радикалы превращаются в молекулы фенола, в реакции (9) феноксильные радикалы рекомбинируя выходят из реакционной зоны.

Таким образом, при УФ-фотолизе бескислородных водных растворов фенола доминирующим направлением процесса является димеризация и теломеризация феноксильных радикалов. Скорость процесса предопределяется скоростью фотоинициирования феноксильных радикалов. Скорость инициирования данного процесса в водном растворе

фенола (0.02M) составляет: $I = 3.2 \cdot 10^{15}$ квант/1г·секунд = $6.4 \cdot 10^{18}$ квант/2г·час = $2.3 \cdot 10^{19}$ квант/л·час. Скорость расходования фенола (0.02M) в бескислородном водном растворе $W_{\text{PhOH}} = 6 \cdot 10^{19}$ молек./л · час, т.е. наблюдаемое сравнительно высокое значение эффективного квантового выхода расходования фенола объясняются актами димеризации и полимеризации феноксильных радикалов.

Вышеуказанные результаты указывают, что достижение более высоких скоростей теломеризации фенола в их бескислородных растворах возможно с применением УФ-лазеров или установок флеш-фотолиза.

2. Принципиальная схема фотолитических процессов, протекающих в кислородсодержащих водных растворах фенола



Сравнение значений W_i/W_{18} для множества элементарных реакций УФ-фотолиза кислородсодержащих водных растворов фенола показывает, что основными каналами реакции атомов водорода являются (1) и основными реакциями феноксильных радикалов, образовавшихся в реакции (18), являются (18') и (9), основными каналами реагирования HO^{\cdot}_2 радикалов являются (24), (7) и (8). Образовавшиеся в этих реакциях молекулы перекиси водорода участвуют в реакциях (25), (3a) и (33), образуя OH^{\cdot} радикалы, которые в свою

очередь вступают в реакции (4), (5), (28) и (26).

Реакции (18), (1), (7), (4), (24), (25) являются реакциями продолжения цепи, реакция (3a) имеющая сравнительно низкую скорость (малую долю в общем процессе), является реакцией вырожденного разветвления цепи, реакции (18'), (9), (8), (5), (26), (28), (29), (33) являются реакциями обрыва цепи. Так как скорость реакции (3a) определяется мощностью поглощенной дозы УФ-света, эта реакция не может привести к разветвлению всего цепного процесса.

Следовательно, процесс теломеризации фенола, протекающий при УФ-фотолизе кислородсодержащих водных растворов фенола, является неразветвленным цепным процессом.

Скорости реакции (1) и (18) могут принимать сравнимые значения в зависимости от концентрации O_2 . Даже при очень высоких концентрациях O_2 , т.е. когда все атомы Н конвертируются в HO_2^{\cdot} , скорость реакции (7) превалирует над скоростью реакции (6), т.к. $PhOH \sim 10^{-2} M$ или $[PhOH]/[HO_2^{\cdot}]_{стаци.} \sim 10^4$. Таким образом радикалы HO_2^{\cdot} погибают не во взаимной рекомбинации, а расходуются на образование феноксильных радикалов и молекул перекиси водорода.

Оценка скоростей элементарных реакций фотолиза фенольных растворов и виды конечных продуктов фотолиза

свидетельствует о том, что скорость реакции (9) превалирует над скоростью реакции (5), т.е. при фотолизе фенольных водных растворов скорость взаимной рекомбинации феноксильных радикалов существенно выше скорости реагирования феноксильных радикалов с гидроксильными группами. Следовательно, образование димеров, теломеров и олигомеров превалирует над образованием гидрокси-замещенных фенолов.

Предложенные выше механизмы, описывающие фотолитические превращения фенола в кислородсодержащих и бескислородных водных растворах, составлены на основе полученных экспериментальных результатов и сравнительного анализа термодинамических данных элементарных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Li S.F., Sun L.P, Huang L.L. Изучение кинетики окисления фенолов системой УФ/ H_2O_2 . / Acta Sci. Natur. Univ. Sityatseni. Natur. Sci. 2004. т.43, с. 99-102. Библ. 5. Кит.; рез. англ.*
2. Стаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А. и др. Фотолиз водных растворов фенола. / Структура и динамика молекулярных систем: Сборник тезисов докладов и сообщений на 12 Всероссийской конференции «Яльчик-2005», Яльчик, 27 июня-2 июля, 2005 Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ и др. 2005, с. 193
Stakovskij E.D., Tychinskaja L.Ju., Gajdukevich O.A. i dr. Fotoliz vodnyh rastvorov fenola. / Struktura i dinamika molekuljarnyh sistem: Sbornik tezisov dokladov i soobshhenij na 12 Vserossijskoj konferencii «Jal'chik-2005», Joshkar-Ola: Izd-vo MarGTU i dr. 2005, s. 193
3. *Kimura A., Taguchi M., Kojima T. et. al. Decomposition of nonylphenols in water by ^{60}Co γ -ray irradiation. / JAERI-Res. [Rept]. 2004 (2005), № 018, pp. 1-49. Libr. 42.*
4. Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Иванцова Н.А. и др. Сравнительное исследование кинетики разложения фенола и некоторых СПАВ в водных растворах в диэлектрическом барьере разряда атмосферного давления в кислороде. / Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2011. т.54, № 4, с. 110-114.
Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivancova N.A. i dr. Sravnitelnoe issledovanie kinetiki razlozhenija fenola i nekotoryh SPAV v vodnyh rastvorah v dijektricheskem bar'ernom razrjade atmosfernogo davlenija v kislorode. / Izv. vuzov. Himija i him. tehnol. 2011. t.54, № 4, s. 110-114
5. *Pellizzari F., Follut F., Karpel N., Leitner V. A simplified reaction model predicting the effect of some parameters on the degradation of phenol in the electron beam process. / Radiochim. Acta. 2006. v.94, №8, pp.481-486. Libr. 14.*
6. Подзорова Е.А., Бычков Н.В. Фоторадиационное окисление фенола в водных растворах. // Химия высок. энергий. 1979. т.13, № 2, с. 112-114.
Podzorova E.A., Bychkov N.V. Fotoradiacionnoe okislenie fenola v vodnyh rastv-rah. // Himija vysok. jenergij. 1979. t.13, № 2, s. 112-114.
7. Брусянцева С.Л., Прибуш А.Г., Шубин Н.П., Долин П.И. Радиолиз водных растворов фенола. // Химия высок. энергий. 1971. т.5, № 1, с. 83.

- Brusencova S.L., Pribush A.G., Shubin N.P., Dolin P.I. *Radioliz vodnyh rastvorov fenola. // Himija vysok. jenergij.* 1971. t.5, № 1, s. 83.
8. Sakamoto A., Miyata T. *Treatment of waste water by a combined technique of radiation and conventional method. // Radiat. Phys. Chem.* 1984. v.24, № 1, pp. 99-115
9. Washino M. *Treatment of waste water. // Radiat. Phys. Chem.* 1981. v.18, № 1-2, pp. 383- 388.
10. Poterya V., Sistik L., Slavichek P., Farnik M. *Hydrogen bond dynamics in the excited states: photodissociation of phenol in clusters. // Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. v.14, № 25, pp. 8936-8944.
11. Подзорова Е.А., Бычков Н.В. Фоторадиационное окисление фенола в водных растворах в присутствии H_2O_2 . // Химия высок. энергий. 1981. т.15, № 6, с. 501-503.
- Podzorova E.A., Bychkov N.V. Fotoradiacionnoe okislenie fenola v vodnyh rastvorah v prisutstvii N2O2. // Himija vysok. jenergij.* 1981. t.15, № 6, s. 501-503.
12. Долин П.И., Шубин Н.П., Брусенцова С.Л. Радиационная очистка воды. М.: Наука, 1978, 152 с.
- Dolin P.I., Shubin N.P., Brusencova S.L. Radiacionnaja ochistka vody.* M.: Nauka, 1978, 152 s.
13. Денисова Л.Н., Денисов Е.Т., Метелица Д.И. Окисление фенола и нафтолов молекулярным кислородом. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 8, с. 1657-1663.
- Denisova L.N., Denisov E.T., Metelica D.I. Okislenie fenola i naftolov molekuljarnym kislorodom.* // *Izv. AN SSSR. Ser. him.*, 1969, № 8, s. 1657-1663.
14. Подзорова Е.А., Плотникова В.П., Бычков Н.В., Касперович А.И. Радиолиз водных растворов фенола в присутствии окислителей. // Химия высок. энергий. 1976. т.10, № 5, с. 423-427.
- Podzorova E.A., Plotnikova V.P., Bychkov N.V., Kasperovich A.I. Radioliz vodnyh rastvorov fenola v prisutstvii okislitelej.* // *Himija vysok. jenergij.* 1976. t.10, № 5, s. 423-427.
15. Пискарев И.М. Очистка воды в открытых водоемах за счет цепных реакций, инициированных гидроксильными радикалами. Консультационный Инженерный Центр по проблемам очистки промышленных сточных вод. МГУ НИИЯФ-7, 2004, с. –http://depni.sinp.msu.ru/~piskarev/science/volum/large_volume.htm
16. Jeong J., Sekiguchi K., Sakamoto K. *Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO catalyst: Comparison of three UV sources. // Chemosphere.* 2004. v.57, № 7, pp.663-671
17. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия, 1990. 240 с.
- Mogilevich M.M., Pliss E.M. Okislenie i okislitelnaja polimerizacija nepredelnyh soedinenij.* M.: *Himija*, 1990. 240 s.
18. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988, 247 с.
- Roginskij V.A. Fenolnye antioksidanty. Reakcionnaja sposobnost i jeffektivnost.* M.: Nauka, 1988, 247 s.
19. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М, Наука. – 1986, т.2, 440с.
- Pikaev A.K. Sovremennaja radiacionnaja himija. Radioliz gazov i zhidkostej.* M, Nauka. – 1986, t.2, 440s.
20. Мамедов Х.Ф. Радиолиз и фотолиз бескислородных и кислородсодержащих водных растворов фенола. // Ж. Естественные и технические науки. 2014. т.6, в печати.
21. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир. 1981, 500 с.
- Okabe H. Fotohimija malyh molekul.* M.: Mir. 1981, 500 s.
22. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М: Высшая школа, 1984, 463 с. (107)
- Emanujel N. M., Knorre D. G. Kurs himicheskoy kinetiki.* M: Vysshaja shkola, 1984, 463 s. (107)
23. Pedatsur N., Grodkowski J. *Rate constants for reactions of phenoxy radicals in solution. // J. Phys. Chem.* 2005. v. 34, № 1, pp. 109-199.

**FENOLUN OKSİGENSİZ VƏ OKSİGENLİ SULU MƏHLULLARINDA FOTOLİTİK
ÇEVİRİLMƏLƏRİ**

X.F.Məmmədov

AMEA Radiansiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, F.Ağayev küç. 9; e-mail: xagani06@mail.ru

Fenolun oksigensiz və oksigenli sulu məhlullarında fotolitik çevrilmələrin istiqamətlərinin fərqlənmələri təyin edilmişdir. Bu proseslərin elementar reaksiyalarının termodynamik sabitlərinin və alınmış eksperimental nəticələrin müqayisəli analizi əsasında fenolun oksigensiz və oksigenli sulu məhlullarındaki fotolitik çevrilmələri izah edən mexanizmlər təklif edilmişdir.

Açar sözlər: fotolitik çevrilmələr, fenolun sulu məhlulları, elementar reaksiyanın sürət sabiti.

**PHOTOLYTIC TRANSFORMATIONS IN OXYGEN-FREE AND OXYGEN-CONTAINING
WATER SOLUTIONS OF PHENOL**
Kh.F.Mamedov

*Institute of Radiation Problems of ANAS
9, F.Agayev str., Baku, Azerbaijan, AZ1143, e-mail: xagani06@mail.ru*

Distinctions in the directions of photolytic transformation of phenol in its oxygen-free and oxygen-containing water solutions have been established. On the basis of comparative analysis of thermodynamic constants of elementary reactions of these processes there have been suggested mechanisms explaining photolytic transformations in oxygen-free and oxygen-containing water solutions of phenol.

Keywords: photolytic transformations, water solutions of phenol, constant of speed of elementary reaction.

Поступила в редакцию 16.08.2014.