

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Вершинин Николай Олегович

**ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Соколова Ирина Владимировна

Томск – 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Гербициды	11
1.1.1 Проблемы использования гербицидов	11
1.1.2 Химические и биологические гербициды	12
1.1.3 Гербицид 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.....	13
1.1.4 Биодegradация гербицидов.....	16
1.2 Методы, применяемые для удаления органических загрязнителей	19
1.2.1 Современные окислительные технологии	19
1.2.2 Фотолиз.....	27
1.2.3 Совмещение УФ-излучения и добавок перекиси водорода	29
1.3 Источники УФ-излучения для удаления органических загрязнителей	30
1.4 Фотореакторы. Типы фотореакторов	38
1.4.1 Фотохимические иммерсионные реакторы	40
1.4.2 Проточные реакторы	43
1.4.3 Фотохимические реакторы, работающие по принципу падающей пленки	45
1.4.4 Низкотемпературные иммерсионные фотохимические реакторы	47
1.5 Особенности механизма фотodeградации.....	48
1.5.1 Возможные реакции феноксикислот с •ОН радикалом	48
1.5.2 Механизм взаимодействия МСРА с •ОН в зависимости от pH	53
1.5.3 Образование перекиси водорода в процессе облучения.....	54
1.5.4 Влияние матрицы и жесткости растворителя	56
1.5.5 Влияние скорости потока жидкости в фотореакторе.....	58
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	59
2.1 Объекты исследования.....	59
2.2 Выбор источников УФ-излучения	61
2.3 Фотолиз в стационарных условиях.....	63
2.4 Малогабаритный проточный фотореактор	64
2.5 Техника эксперимента. Аналитические методики	66
2.5.1 Хроматографический анализ	66
2.5.2 УФ-спектроскопия.....	67
2.5.3 Определение химического потребления кислорода	67
2.5.4 Определение содержания хлорид-иона в воде титрованием азотной кислотой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазона	68
2.5.5 Определение суммарного содержания хинонов.....	69
2.5.6 Общий органический углерод	70
2.5.7 Оценка токсичности фотопродуктов	70

2.5.8 Биохимическое потребление кислорода	71
3 ФОТОДЕГРАДАЦИЯ 2,4-Д ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭКСИЛАМП	75
3.1 Спектры поглощения 2,4-Д	75
3.2 Исследование эффективности облучения в стационарных условиях	75
3.3 Исследование токсичности фотопродуктов	78
3.4 Последовательная фото-биodeградация 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты	79
3.5 Исследование эффективности облучения при использовании фотореактора	81
3.5.1 Сравнение эффективности применения фотореактора на основе Xe_2 и KrCl эксиламп	81
3.6 Исследование фотопродуктов и порядка реакции деградации 2,4-Д в фотореакторе с KrCl эксилампой	86
3.7 Воздействие УФ-излучением KrCl эксилампы с добавками перекиси водорода	94
4 ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОДЕГРАДАЦИИ	98
4.1 Кинетическая модель	98
4.2 Основные гипотезы	99
4.3 Вывод константы скорости реакции	102
4.4 Экспериментальные зависимости фотодеградации 2,4-Д	110
4.4.1 Влияние скорости потока фотореактора	110
4.4.2 Влияние начальной концентрации 2,4-Д	113
4.4.3 Влияние добавок перекиси водорода	116
4.4.4 Влияние начального объема системы	120
4.4.5 Влияние начальной концентрации на скорость деградации при оптимальном соотношении перекиси	122
4.4.6 Согласование результатов	126
ВЫВОДЫ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	130

ВВЕДЕНИЕ

Процессы трансформации и разрушения органических веществ в экосистемах протекают под воздействием физико-химических и биологических факторов. Исследование методами физической химии особенностей механизма реакций, протекающих под действием света, а также исследование взаимосвязи кинетических параметров от различных факторов являются важной задачей для целостного понимания происходящих фотопроцессов и создания перспективных технологий для разрушения органических соединений.

Хлорзамещенные феноксиуксусные кислоты, такие как 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д), относятся к классу гербицидов. Использование гербицидов в сельском хозяйстве сопровождается возникновением целого ряда экологических проблем, связанных с их поступлением из почв в подземные и поверхностные воды. В результате естественной деградации гербицидов часто возникают более ядовитые и более устойчивые промежуточные соединения, накапливающиеся в экосистеме.

Фотохимия хлорфенолов включает в себя фотодиссоциацию, фотоизомеризацию, фотозамещение, фотоокисление. Фотодеградация какого либо вещества в природных средах - это суперпозиция нескольких или всех типов реакций, скорость и квантовый выход которых зависит от различных факторов. Максимальная степень поглощения, длина волны излучения, время облучения и физическо-химические свойства соединения играют главную роль в определении эффективности фотохимических процессов.

Современные технологии окисления (*Advanced oxidation processes*, AOPs), включают в себя особый тип реакций, сопровождающихся возникновением реакционноспособных окислителей, таких как гидроксильный радикал ($\bullet\text{OH}$). Такие реакции позволяют удалить широкий ряд органических загрязнителей в различных природных, а также

антропогенных объектах окружающей среды. Фотохимическая трансформация хлорсодержащих ароматических гербицидов может сопровождаться дехлорированием, что делает продукты фотолиза менее устойчивыми к дальнейшему биоразложению.

Из-за повсеместного присутствия хлорфенолов в природных средах и их токсичных свойств, изучение кинетики и механизмов процессов, поиск наиболее эффективных методов удаления данных соединений являются приоритетными задачами физической химии и охраны окружающей среды.

Целью диссертационной работы является изучение эффективности фотодегградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при действии УФ-излучения эксиламп с различными характеристиками при использовании прямого фотолиза в стационарных условиях, а также в проточном фотореакторе, в том числе в присутствии добавок перекиси водорода.

В рамках достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследовать закономерности в изменении спектральных свойств 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в процессе облучения в стационарных условиях при действии KrCl и XeBr эксиламп. Оценить токсичность полученных фотопродуктов. Подобрать оптимальные условия УФ-обработки водных растворов хлорзамещенных феноксиуксусных кислот, необходимые для дальнейшей эффективной биодегградации.
2. Сравнить процессы, протекающие при использовании проточного фотореактора на основе KrCl и Xe₂ эксиламп.
3. Определить качественный и количественный состав фотопродуктов под воздействием облучения KrCl эксилампой в условиях проточного фотореактора. Обработать кинетические зависимости, определить кажущийся порядок реакции. Изучить эффективность фотодегградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в присутствии добавок перекиси водорода.

4. На основании предложенной модели объяснить характер изменения константы скорости реакции от различных факторов (начальная концентрация, объем системы, добавление перекиси водорода). Рассчитать константы скорости реакции фотодегradации. Исследовать характер накопления фотопродуктов в растворе.

Научная новизна

1. Впервые проведено сравнение эффективности деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при использовании фотолиза в стационарных условиях на основе эксиламп с различными длинами волн излучения: KrCl (222 нм), XeBr (283 нм). Установлено, что под воздействием излучения KrCl эксилампы, деградация 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, а также процессы образования промежуточных продуктов – хиноновых структур и хлорид-иона – более интенсивно протекают при облучении KrCl эксилампой, чем при действии XeBr эксилампы. Степень минерализации увеличивалась более интенсивно также в случае излучения KrCl эксилампы.
2. Впервые изучено влияние длины волны излучения на последующую биодегradацию гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в стационарных условиях. Воздействие KrCl и XeBr в течение 120 мин не увеличивает токсичность обрабатываемых растворов по сравнению с исходным гербицидом 2,4-Д. Но эффективность последовательной фотобиодегradации была снижена в результате неполной деградации исходной 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и образованием 2,4-дихлорфенола, биологическая утилизация которого также требует периода адаптации микроорганизмов-деструкторов.
3. Впервые проведено сравнение эффективности деградации 2,4-Д при использовании проточного фотореактора на основе эксиламп с различными длинами волн излучения: KrCl (222 нм), Xe₂ (172 нм). Излучение Xe₂ эксилампы позволяет в течение 40 мин провести разложение исходного 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, однако

применение данного излучения сопряжено с возникновением токсичной для дальнейшей биodeградации среды.

4. Впервые разработана кинетическая модель, макроскопически хорошо описывающая полученные экспериментальные данные деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при использовании проточного реактора на основе KrCl эксилампы ($R^2 = 0.9983$) при различных условиях (начальная концентрация гербицида, добавление перекиси водорода). Определены значения эффективной константы скорости реакции при изменении различных параметров. Установлено, что изменение скорости потока реактора не оказывает заметного влияния на степень деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты; с увеличением начальной концентрации скорость реакции снижается, с увеличением соотношения $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$ увеличивается константа скорости реакции до эффективного значения 2,5; с увеличением начального объема системы константа скорости реакции падает.

Практическая значимость работы

1. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для создания наиболее эффективных методов деградации широкого ряда хлорсодержащих органических загрязнителей.
2. Полученные результаты создают возможность применения кинетической модели для макроскопического описания различных систем при использовании проточного фотореактора.

Положения, выносимые на защиту

1. Сравнение эффективности использования KrCl и XeBr эксилампы в стационарных условиях облучения для деградации 2,4-Д.
2. Применение KrCl эксилампы не увеличивает токсичности в полученных после облучения растворах, что позволяет использовать ее для целей дальнейшей биodeградации.
3. Применение модели для описания кинетических зависимостей убыли концентрации 2,4-Д при изменении различных условий (начальной

концентрации 2,4-Д, добавление перекиси водорода, объем системы фотореактора).

Апробация работы:

Основные результаты работы были представлены на конференциях: XI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов (Томск, 2010); I Международная Российско-Казахстанская конференция по химии и химической технологии (Томск 2011); VI Съезд Российского фотобиологического общества (Шепси, 2011); The International Conference «Atomic and Molecular Pulsed Lasers» (Tomsk, 2011, 2013, 2015); Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2012); Общероссийская с международным участием конференция, посвященная 80-летию химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, 2012); The 3-rd International Symposium «Molecular Photonics» (Репино, 2012); The VIII International Voevodsky Conference (Novosibirsk 2012); Russian-Chinese Workshop on Environmental Photochemistry (Novosibirsk 2012); VIII Всероссийский симпозиум Контроль окружающей среды и климата «КОСК-2012» (Томск, 2012); II International School-Conference «Applied Nanotechnology & Nanotoxicology» (Иркутск, 2013); IX Международная конференция «daRostim 2013» (Львов, 2013); II Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2014); Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015).

Связь с плановыми работами и возможность внедрения результатов

Работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2011 годы, мероприятие 1.2.1, ГК от 27.08.2009 г. № П1128; гранта РФФИ № 10-08-90706-моб_ст; госбюджетной

тематики "Исследование процессов фотопревращений в синтетических и природных молекулярных системах под действием различных источников излучения" (№ 1.48.09, 2009-2013 г.г.); задания Минобрнауки России № 2014/223, код проекта 1766. Результаты работы используются в учебном процессе ТГУ в курсах лекций "Фотохимия", "Фотохимия объектов окружающей среды", "Строение вещества" [Чайковская О.Н., Вершинин Н.О. Анализ водных растворов, содержащих хлорированные органические соединения, после УФ-облучения. Методическое пособие к лаб. работе. Томск, Изд-во ТГУ. 2011. 36 с.; Соколова И.В., Чайковская О.Н., Вершинин Н.О. Фотореакторы. Учеб.-метод. пособие. - Томск: ТГУ, 2014.- 68 с.]. Полученные результаты могут быть использованы в организациях и учреждениях, занимающихся исследованиями и разработками в области фотохимии, молекулярной спектроскопии и охраны окружающей среды: СФТИ ТГУ, Институте химии нефти СО РАН, в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (ИМКЭС).

Личный вклад автора

Результаты, включенные в диссертацию и выносимые автором на защиту, получены Н.О. Вершининым самостоятельно. Постановка задач исследований проведена соискателем совместно с научным руководителем. Полный объем эксперимента по представленным в диссертации результатам выполнен лично соискателем.

Исследования спектрально-люминесцентных свойств исследуемых объектов были выполнены в отделении фотоники молекул Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета под руководством доктора физико-математических наук О.Н. Чайковской и доктора физико-математических наук И.В. Соколовой.

Исследование биodeградеability облученных растворов были проведены под руководством кандидата биологических наук, старшего научного сотрудника лаборатории экологической биотехнологии Института

водных и экологических проблем ДВО РАН (г. Хабаровск) Е.А. Каретниковой.

Диссертантом совместно с кандидатом физико-математических наук Н.Г. Брянцевой, М. Мурсия, М. Гомез, Э. Гомез, Э. Каскалез, А. Хидальго были проведены исследования и предложена кинетическая модель процесса фотодеградации 2,4-Д в проточном фотореакторе на основе KrCl (222 нм) эксилампы под руководством профессора химико-технологического факультета университета Мурсии (Испания) Хосе Луис Гомес Карраско (Dr. Jose Luis Gomez Carrasco, Professor of the Chemical Engineering department of the University of Murcia).

Диссертант принял активное участие в обсуждении полученных результатов и формулировке основных выводов по диссертации. Вклад соискателя в получение результатов исследований, опубликованных в соавторстве с научным руководителем, составляет не менее 50 %.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи, в том числе одна статья в журнале, переводная версия которого включена в Web of Science и Scopus, одна статья в журнале издательства Elsevier, который включен в Web of Science и Scopus и одна статья в журнале из списка журналов, рекомендованных ВАК. А также 15 публикаций в сборниках материалов международных и российских конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объём диссертации составляет 140 страниц, в том числе 76 рисунков, 9 таблиц и библиографии из 100 наименований.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Соколовой И.В., д.х.н. Водянкиной О.В., д.ф.-м.н. Чайковской О.Н., к.б.н. Каретниковой Е.А. за помощь в выполнении исследований и ценные советы.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Гербициды

1.1.1 Проблемы использования гербицидов

Изучение судьбы устойчивых токсичных соединений в природе и выбор наиболее оптимальных методов утилизации гербицидов являются важными задачами охраны окружающей среды. Следует отметить, что в мире производство, применение и ассортимент пестицидов, в том числе и гербицидов, с каждым годом увеличивается [1]. Несомненно, что и в нашей стране с укреплением экономики возрастет применение средств защиты растений, что потребует еще более пристального внимания к экологической проблеме применения гербицидов и реабилитации почв, загрязненных остатками ядохимикатов [2].

В результате широкого использования гербицидов в окружающей среде обнаруживаются измеримые количества данных веществ, которые попадают в поверхностные воды, а затем к человеку [3-5].

После попадания в почву гербицид подвергается естественному разрушению. Дegradaция гербицидов в почве – результат микробной деятельности, поэтому агрохимикаты зачастую не остаются в окружающей среде [6,7]. Есть свидетельство о том, что после многих лет сельскохозяйственной практики микробное сообщество обогатилось микроорганизмами, способными разрушать гербициды [8]. Кроме того, растения и их корневая система могут увеличивать скорость процессов деградации гербицидов, принимая в этом процессе активную роль или улучшая условия деградации [9]. Однако способность различных почв к деградации может быть подавлена чрезмерным или повторным использованием гербицидов. Например, период полураспада гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) в почве составляет 7 – 14 суток. Однако 2,4-Д и его первый метаболит 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) в процессе

длительного использования гербицида могут оставаться в сельскохозяйственных почвах на более длительный период. Результатом такого длительного контакта между гербицидом и почвой является попадание его в подземные воды [10].

Когда гербициды достигают воды, естественные процессы деградации, такие как УФ-излучение или биологический распад микроорганизмами, могут начать изменять их состав. Степень устойчивости гербицида зависит от таких факторов как: свет, уровень микроорганизмов, кислород, температура и другие. До сих пор риски токсичности 2,4-Д не полностью известны. Всемирная организация здравоохранения имеет установленное нормативное значение 30 мкг/л для питьевой воды [11].

Потребность в создании более эффективных гербицидов, которые использовались бы в меньших количествах и оказывали меньшее токсическое действие, не превышает спрос на производство и потребление уже существующих. Попадание и накопление гербицидов в воде и почве вызывает большие опасения. Окисление посредством гидроксильного радикала является эффективным методом деградации этих соединений, в том числе и 2,4-Д. Эффективность деградации зависит как от условий проведения, так и от характера самого гербицида. Определение механизма последовательного окисления, изучение которого поможет созданию уникальных современных методик обезвреживания гербицидов, является очень важной задачей. Без четкого понимания механизма окислительной деградации нельзя сделать вывод об эффективности того или иного применяемого метода очистки.

1.1.2 Химические и биологические гербициды

На сегодняшний день существует два принципиально отличающихся между собой метода обработки сельскохозяйственных угодий: химический и

биологический. Передовые интенсивные технологии возделывания сельскохозяйственных культур, наряду с другими приемами агротехники, направленными на снижение засоренности, включают и экологически приемлемое и экономически обоснованное использование химического метода (применение гербицидов) для борьбы с сорняками. Применение биологического метода для контроля засоренности, основанного на использовании насекомых и микроорганизмов, до настоящего времени крайне ограничено и не может быть применено против многовидового разнообразия сорняков наших полей, так как обычно направлено на подавление лишь одного определенного сорного вида [2]. Несмотря на это, биологический метод является достаточно перспективным, так как обладает целым рядом преимуществ относительно химического, а именно: безопасность окружающей среды и человека, высокая избирательность.

1.1.3 Гербицид 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

Первые упоминания о химическом методе обработки сорной растительности относятся к IV веку д.н.э. В процессе своей жизнедеятельности, люди повсеместно использовали химические вещества (обработка корней деревьев маслами, губительное действие соленой воды на растения и т.д.). Постепенно разнообразие химических веществ, способных оказывать губительный эффект на растительность, увеличивалось. Однако вплоть до конца XIX в. научные исследования в области борьбы с сорняками химическими методами и их практическое применение развивались очень медленно [2]. Импульсом послужила разработка Либихом теории питания растений в конце XIX века. Появился интерес к использованию различных химических веществ в сельском хозяйстве и, как следствие, первый селективный гербицид Cu_2SO_4 .

Спустя некоторое время, в 1934 году, из растительного материала было выделен «ауксин» – соединение, отвечающее за рост растения. Как показано на рисунке 1.1, ауксин представляет собой не такую уж сложную по строению 3-индолилуксусную кислоту (ИУК):

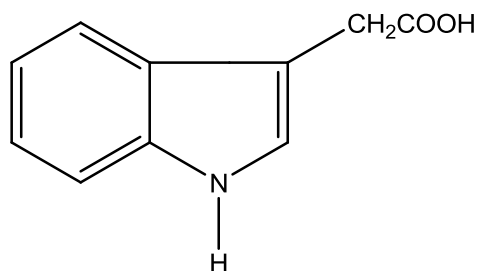


Рисунок 1.1 – Строение индолилуксусной кислоты [12]

На всех фазах развития клетки, ткани и органы растений обмениваются информацией и взаимодействуют преимущественно на химическом языке. Для этого они вырабатывают особые химические вещества, которые называются фитогормонами. Эти вещества участвуют в процессах роста, формирования новых органов, цветения, старения листьев. Фитогормоны обеспечивают согласованную деятельность отдельных частей растительного организма и его функциональную целостность. К настоящему времени обнаружены целые семейства фитогормонов, выполняющих в растительном организме определенные функции: ауксины, гиббереллины, цитокинины, этилен, абсцизовая кислота. Интересно отметить, что ИУК может не только стимулировать рост растения, но и ингибировать его. Все зависит от концентрации ауксина [12].

С момента установления строения ауксина начались интенсивные поиски синтетических аналогов, проявляющих росторегулирующие свойства, присущие этому фитогормону. При разработке таких соединений трансформация этой молекулы шла по направлению видоизменения и замены циклической части и удлинения боковой цепи. При этом уже в 1935–1936 годах была обнаружена ауксиновая активность у нафтил- и нафтоилуксусных

кислот. Вскоре (в 1942 году, США) Циммерман и Хичкок обнаружили высокую ауксиновую активность у хлорированных феноксиуксусных кислот, среди которых особый интерес представляла синтезированная годом ранее Покорни 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота. В определенных концентрациях она стимулировала рост растений, а в более высоких – вызывала их гибель, особенно двудольных, к которым относятся многие виды сорняков. В ходе поисков синтетических ауксинов был обнаружен один из самых известных и широко используемых в последние 50 лет антиауксинов (гербицидов) – 2,4-Д. Интересно отметить, что молекулы ИУК и 2,4-Д совсем непохожи друг на друга, общим у них является только остаток уксусной кислоты [12].

Именно после появления 2,4-Д в обиход был введен термин «гербициды» (от лат. *herba* - трава, *caedo* - убиваю). В отличие от применявшихся прежде в значительных дозах веществ, соединения группы 2,4-Д были эффективны в дозах всего 0,3-2 кг/га. Вслед за 2,4-Д был открыт целый ряд химических веществ, обладающих гербицидными свойствами – МСРА (2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота), МСРР (метилхлорфеноксипропионовая кислота), ДСРР (2,4-дихлорфеноксипропионовая кислота) и была продемонстрирована их способность подавлять сорняки [2].

2,4-Д – избирательный гербицид системного действия, применяется для обработки сельскохозяйственных территорий. Избирательными гербицидами являются гербициды, которые при определенных дозах проявляют свое селективное действие на конкретный вид сорной растительности. Системным называют действие, при котором гербициды, попадая в растения через наземные органы, способны передвигаться по ним и оказывать токсическое действие в разных частях [13].

Таким образом, 2,4-Д обеспечил контроль широколиственного сорняка во всех областях сельского хозяйства на протяжении последних 50 лет [14].

Применяется этот гербицид в основном в виде натриевой соли, диметил- и диэтиламиновой солей, а также в виде сложных эфиров (бутилового, этилгексилового, октилового). Соли эфиры 2,4-Д сравнительно нестойки и довольно быстро разлагаются в воде и почве до свободных кислот (2,4-дихлорфеноксиуксусной). Например, изооктиловый эфир 2,4-Д и его аминные соли превращаются в свободную 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту за 10-15 суток, а бутиловый эфир – в течение суток. В форме свободных кислот 2,4-Д может сохраняться в почве и в природной воде до 2-3 месяцев, поэтому для оценки загрязнений водных объектов производными 2,4-Д предпочтительным является контроль содержания в воде собственно 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Из-за значительных объемов применения 2,4-Д включен в приоритетный перечень гербицидов, подлежащих контролю в объектах окружающей среды [15].

1.1.4 Биodeградация гербицидов

Биodeградация (биоразрушение) – это преобразование сложных веществ с помощью биологической активности. Это широкое понятие включает три более узких процесса: 1) трансформацию, или незначительные изменения молекулы; 2) фрагментацию, или разложение сложной молекулы на более простые соединения и 3) минерализацию, или превращение сложного вещества в самые простые (H_2O , CO_2 , H_2 , NH_3 , CH_4 и т.д.). Основными биологическими агентами, осуществляющими биоразрушение, являются микроорганизмы, обладающие огромным разнообразием ферментных систем и большой лабильностью метаболизма. Они способны разлагать широкий спектр химически устойчивых соединений, тем самым возвращая основные питательные элементы в глобальные циклы и предотвращая накопление “мертвых” остатков на поверхности Земли [14].

На рисунке 1.2 представлена схема естественного разрушения 2,4-Д после попадания в почву. Гербицид сначала гидролизуется, а затем происходит раскрытие кольца.

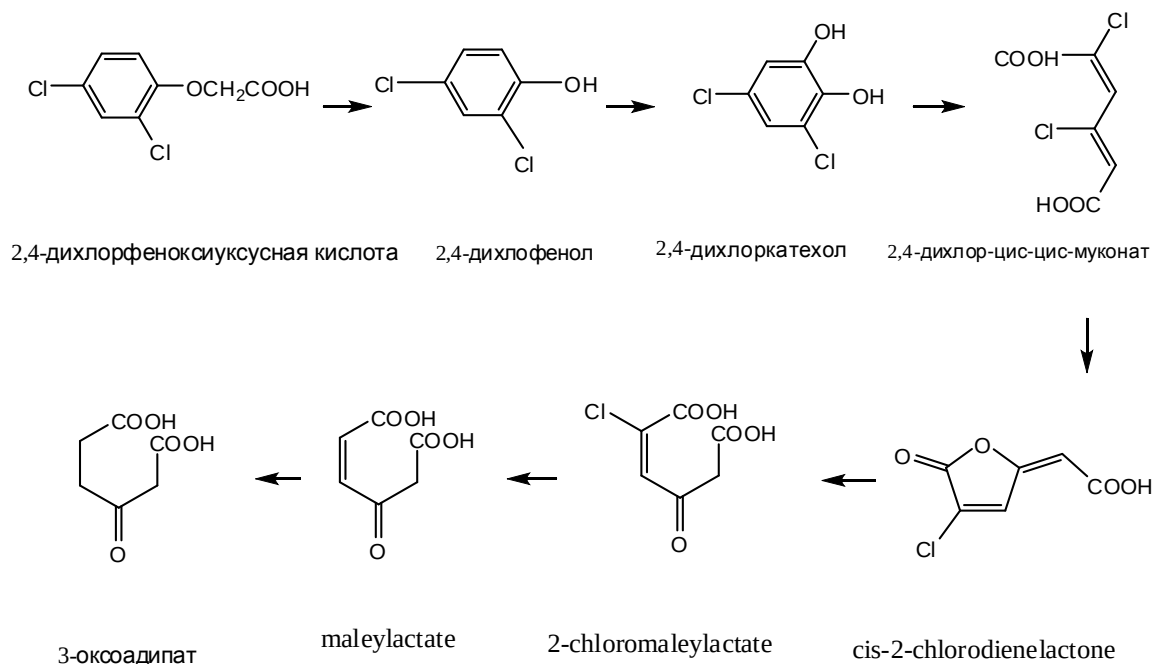


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение биodeградации 2,4-Д [9]

Из литературных данных [9] известно, что после 8 ч действия 2,4-Д на систему "нестерильная почва, с растением" происходило 100 % разрушение гербицида. Кроме того, приблизительно 80 % гербицида было разрушено в системах "нестерильная почва, без растений" и "стерильная почва с растением". Эти результаты показаны на рисунке 1.3а. Это указывает на то, что и почва, населенная микроорганизмами, а также и само растение способно разрушить большую часть 2,4-Д. Синергизм между почвой и растением усиливает эффективность разложения 2,4-Д.

Как видно на рисунке 1.3б, через 8 ч после попадания 2,4-Д в почву его первый продукт метаболизма 2,4-ДХФ был зафиксирован во всех экспериментальных системах. Более эффективно деградация происходила в системе «нестерильная почва, с растением».

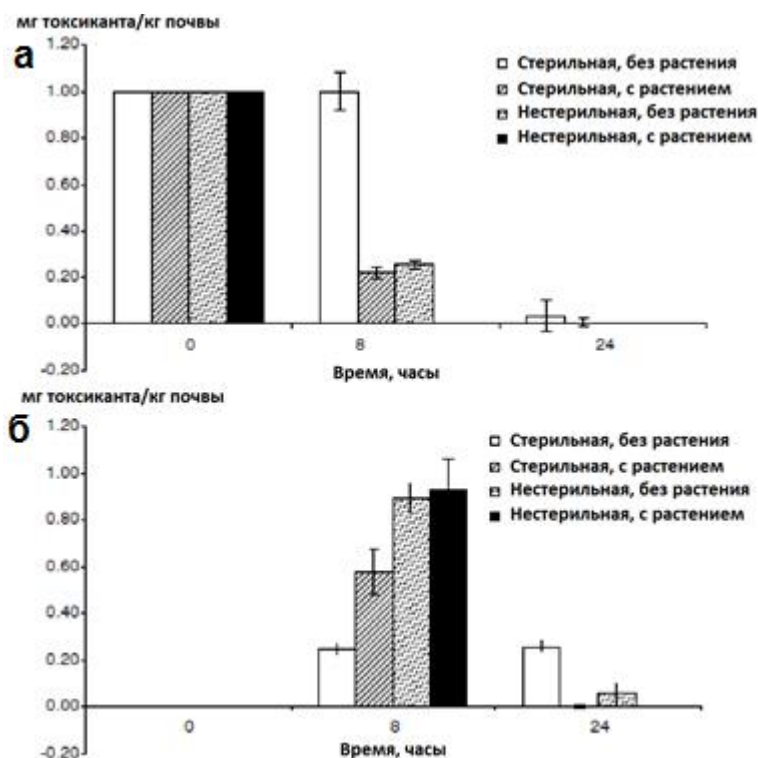


Рисунок 1.3 – Содержание 2,4-Д (а) и 2,4-ДХФ (б) в почве в процессе биodeградации [9]

Как правило, попадание гербицида в воду – результат выщелачивания его из почв в поверхностные воды. 2,4-Д, попадая в поверхностные воды, меняет свою форму в зависимости от pH среды. При $pH > 7$ 2,4-Д находится в анионной форме. При более низких значениях pH 2,4-Д находится в молекулярной форме и может адсорбироваться на органические частицы, находящиеся в воде, увеличивая при этом свое время жизни. Адсорбируется 2,4-Д в основном на взвешенных частицах в мутной воде, например на иле.

Исследования механизмов деградации являются трудными для изучения, так как исследования в полевых условиях и в лабораторных часто противоречат друг другу. В почвах с достаточными микробными поселениями и температурой среды около 20°C , 2,4-Д может быть разрушен в течение нескольких часов или недель. Из литературных данных [10] известно, что деградация 2,4-Д в стерильных или в естественных водах без

отложений не наблюдалась. В таких условиях приблизительно 80 % гербицида оставалось в воде после 56 дней.

Авторы [5] сообщили, что остаточная концентрация 2,4-Д, найденного в озерах и проточных водах, имеет значение <1 ppm, несмотря на то, что после попадания 2,4-Д в воду, сообщалось о концентрациях до 61 ppm. Уровень пригодной для питья воды составляет 0,1 ppm, следовательно, эти воды необходимо очищать.

1.2 Методы, применяемые для удаления органических загрязнителей

1.2.1 Современные окислительные технологии

Обычные станции водоочистки используют следующие процессы при очистке сточных вод: механическое удаление, фильтрация, отстаивание и хлорирование. К сожалению, эти процессы не эффективны при наличии в этих водах органических загрязнителей, таких как гербициды. Фактически процесс хлорирования часто увеличивает токсичность органических соединений путем формирования более устойчивых хлорированных углеводородов, в том числе и ароматических [16].

Большие усилия направлены на исследования эффективной очистки таких вод. Поскольку процессы деградации органических соединений могут привести к формированию веществ, обладающих одинаковой или большей токсичностью, чем исходные вещества, возникает потребность в поиске более эффективных процессов преобразования загрязнителей в нетоксичные вещества или их минерализации [17].

Перспективной технологией для разрушения органических соединений является применение комбинации современных окислительных технологий. AOPs процессы предполагают образование очень активной окислительной частицы – гидроксильного радикала, который способен окислять широкий ряд загрязнителей. Гидроксильный радикал может быть сформирован во

многих водных системах различными методами или их комбинации: фотокатализ TiO_2 и УФ-излучение, H_2O_2 и УФ-излучение, O_3 и УФ-излучение, реакция Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) и др. [18].

Множество исследований посвящено деградации 2,4-Д с применением Фентона [19,20], фото-Фентона [21,22], процессов УФ/ H_2O_2 [23,24], УФ/ TiO_2 [25,26], В-УФ [27] озонирования [28-31]. Эти процессы отличаются друг от друга, как механизмами, так и эффективностью. В то же самое время многие детали механизма окисления до сих пор остаются не понятыми. Тем не менее, эти процессы имеют огромный потенциал в качестве использования их для очистки вод от техногенных органических загрязнителей, в первую очередь гербицидов. На рисунке 1.4 схематически представлены некоторые AOPs-системы, генерирующие гидроксильный радикал.

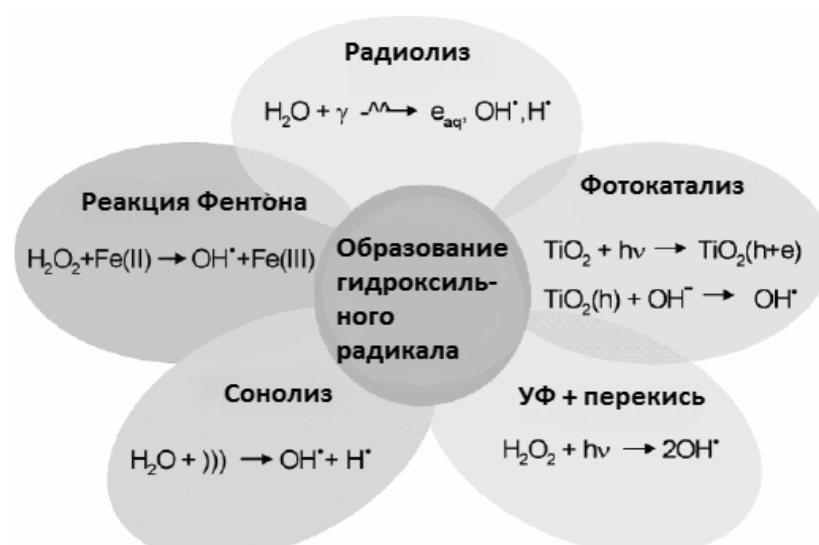
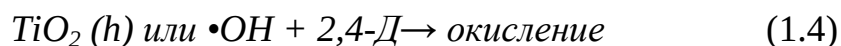
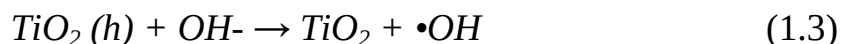
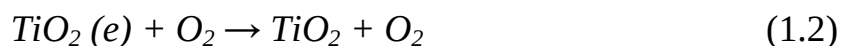


Рисунок 1.4 – Способы получения гидроксильного радикала [32]

1.2.1.1 Фотокаталитическое окисление на TiO_2

При фотокаталитическом окислении водных растворов УФ-излучением происходит возбуждение электронов окиси металла. В результате чего, электрон из заполненной зоны переходит в зону проводимости, образуя пару

электрон-дырка ($e+h$). В результате реакций приведенных ниже (1.1-1.4) в конечном итоге образуется гидроксильный радикал [32].



Другие полупроводники, помимо TiO_2 , также способны выступать в качестве фотокатализаторов [18].

На эффективность фотоокислительного процесса, в случае фотокатализа, влияют такие факторы как: адсорбционная способность, размер частиц TiO_2 и другие. Инертные свойства, низкая стоимость, и высокая эффективность этих процессов вызвали дальнейшее исследование и развитие в области TiO_2 фотокатализа. Способность TiO_2 фотокаталитического окисления минерализовать многие органические соединения в короткие сроки была доказана во многих экспериментах [33,34].

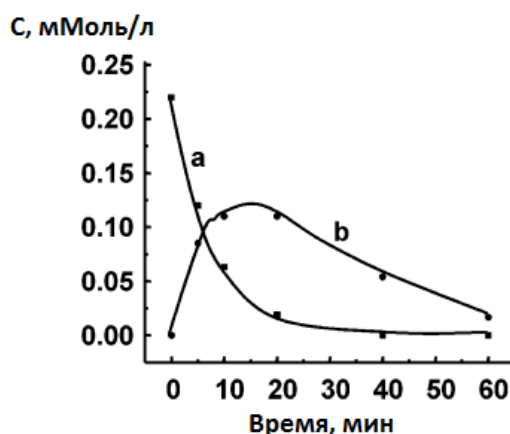


Рисунок 1.5 – Фотокатализ водных растворов 0,24 мМ 2,4-Д (а), образование и деградация 2,4-ДХФ (б) [32]

Тем не менее, некоторые соединения, такие как циануровая кислота, которая применяется в качестве фунгицида, и четыреххлористый углерод устойчивы к фотокаталитической деградации [35].

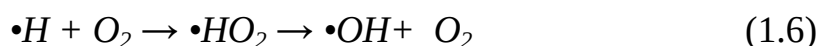
Ниже, представлен пример фотокаталитической деградации 2,4-Д с применением УФ/TiO₂. В качестве источника УФ-излучения применялась ртутная лампа среднего давления ($\lambda_{\text{изл}} = 313/366$ нм). Формирование и деградация 2,4-ДХФ во время фотокатализа показана на рисунке 1.5. Степень минерализации этих процессов высока (рис. 1.7а).

1.2.1.2 Сонолиз

Высокочастотные ультразвуковые волны, воздействующие на водный раствор, способствуют образованию пузырей (области разного давления). После достижения критического давления, пузыри разрушаются. Эти процессы называются кавитацией. Очень высокие температура и давление, сопровождающие кавитацию, формируют микроскопические области чрезвычайно высокой энергии. Давления и температура таких областей могут достигать 1000 атм и 5000°K [36].

Высокочастотный сонолиз может вызывать деградацию органических соединений двумя разными способами. При разрушении кавитационного пузыря испаряющиеся летучие соединения разрушаются пиролизом при чрезвычайно больших температурах и давлениях [37,38].

Второй путь заключается в химических процессах на границе раздела пузырька. В условиях кавитации вода подвергается гомолизу, образуя гидроксильный радикал [39]. Реакции образования гидроксильного радикала представлены ниже (1.5-1.10):





Гидрофобные и летучие соединения являются наиболее предпочтительными для процессов деградации, так как могут беспрепятственно попадать внутрь кавитационного пузыря. Соединения такого типа успешно подвергаются деградации сонолизом [40].

Гидрофильные соединения, которые диспергированы в объеме раствора, например карбоновые кислоты с небольшим молекулярным весом, деградируют при крайне низких скоростях, что указывает на отсутствие гидроксильных радикалов $\bullet OH$ в объеме раствора [41].

Низкая степень минерализации большинства органических соединений является результатом того, что в процессе деградации при сонолизе образуются гидрофильные промежуточные продукты (рис. 7а) [42].

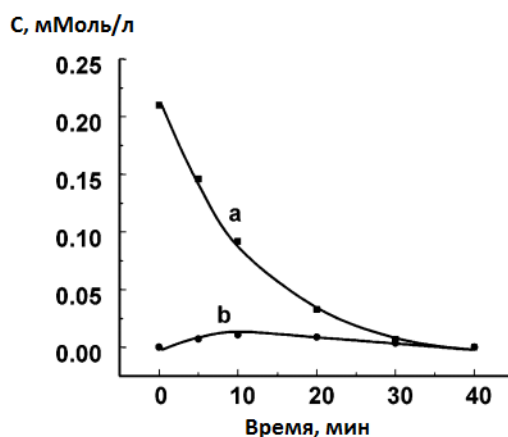


Рисунок 1.6 – Сонолиз водного раствора 0,22 мМ 2,4-Д (а), и образование/деградация 2,4-ДХФ (б) [32]

На рисунке 1.6 показана деградация 2,4-Д с помощью сонолиза и образование 2,4-ДХФ.

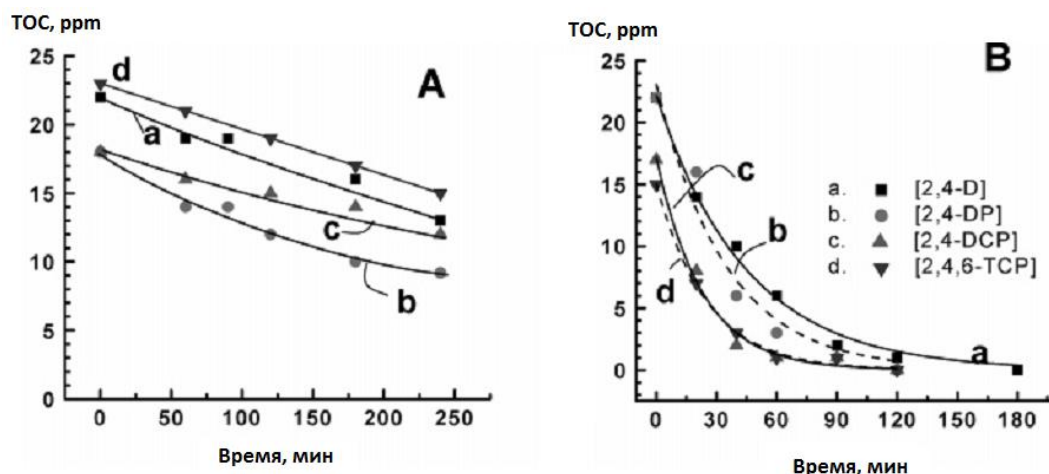
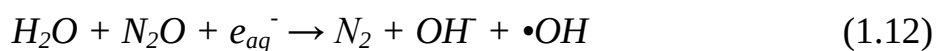
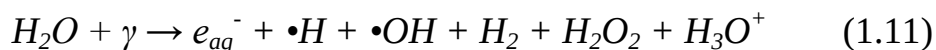


Рисунок 1.7 – Изменение общего органического углерода (ТОС). При (А) сонолизе, (В) при фотокатализе [32]

Снижение общего содержания органического углерода, как показано на рисунке 1.7, в случае сонолиза происходит значительно медленнее, в отличие от процессов фотокатализа.

1.2.1.3 Радиолиз

Радиолитическое окисление водных растворов, содержащих органические соединения, основывается на использовании ионизирующего радиационного излучения таких источников, как, например, Со-60. Высвобождающаяся энергия таких источников поглощается водой с образованием $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$ и также чрезвычайно активного гидратированного электрона. Схематично эти реакции показаны ниже (1.11-1.12). Дегградация 2,4-Д в условиях радиолиза представлена на рисунке 1.8.



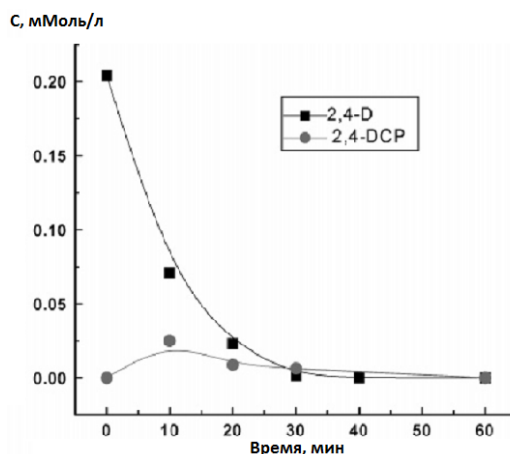


Рисунок 1.8 – Радиолитическое разложение водного раствора 0,2 мМ 2,4-Д (а), образование/деградация 2,4-ДХФ (б) [32]

1.2.1.4 Примеры совмещения нескольких окислительных методов

Результат совмещения окислительных методов фотокатализа и сонолиза представлены в таблице 1.1.

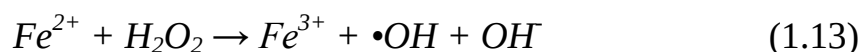
Таблица 1.1 – Время жизни хлорированных ароматических соединений при различных процессах деградации [32]

Соединение	Время жизни, мин (скорость реакции, мин ⁻¹)			
	сонолиз	сонолиз + УФ фотокатализ	фотокатализ с TiO ₂	сонолиз + фотокатализ
2,4-Д	12 (0,083)	11 (0,1)	8 (0,1)	6,6 (0,2)
2,4-ДХФ	11 (0,091)	11 (0,1)	20 (0,1)	7,7 (0,1)

Как можно заметить из таблицы, результат совмещения нескольких методов выше, чем использование их в отдельности. Так, время жизни 2,4-Д при совмещении процессов сонолиза и фотокатализа составило 6,6 мин, что выше времен жизни 2,4-Д при использовании только фотокатализа (11 мин) или сонолиза (12 мин).

1.2.1.5 Фентон и фото-Фентон

Реакция Фентона – каталитический процесс окисления с использованием смеси перекиси водорода и ионов двухвалентного железа в водном растворе. В кислой среде ионы железа (II) инициируют каталитическое разложение перекиси водорода (H_2O_2), генерируя гидроксильные радикалы $\bullet OH$. Общее уравнение представлено ниже. Как видно из уравнения 1.13, в растворе образуются гидроксильные радикалы, способные разрушать органические загрязнители.



Скорость деградации органических загрязнителей может быть увеличена при облучении ультрафиолетовым светом (рис. 1.9) [43].

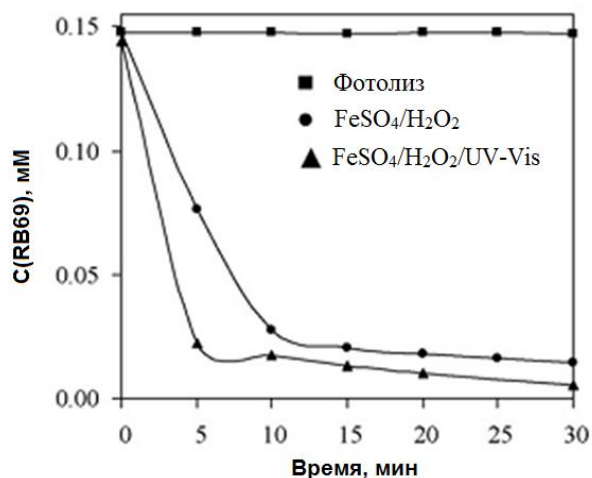
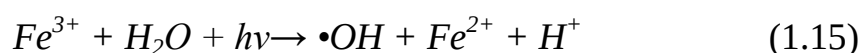


Рисунок 1.9 – Деградация RB69 при УФ-обработке, УФ/Фентон, Фентон [43]

Это можно объяснить дополнительным образованием гидроксильных радикалов, а также рекомбинацией Fe (III) к Fe (II) (1.14-1.15).



Таким образом, окисление с использованием процесса УФ/Фентон является перспективным методом эффективного разложения различных загрязняющих веществ, включая органические синтетические красители [44-46].

1.2.2 Фотолиз

Термин фотолиз используется в фотохимии двояко. С одной стороны – для обозначения процесса, при котором поглощение света приводит к разрыву химической связи. Продуктами фотолиза могут быть молекулы и атомы (фотодиссоциация), свободные радикалы и ионы (фотоионизация). С другой стороны, под фотолизом понимается метод исследования фотопревращений. В этом случае различают прямой, сенсibilизированный и импульсный фотолиз.

Прямой фотолиз ведет к возбуждению синглетных состояний органических веществ, которые далее релаксируют в триплетные состояния. Такие возбужденные состояния в свою очередь могут далее подвергаться процессам гомолиза, гетеролиза, фотоионизации. Некоторые возможные химические превращения при прямом фотолизе приведены на рисунке 1.10 [47].

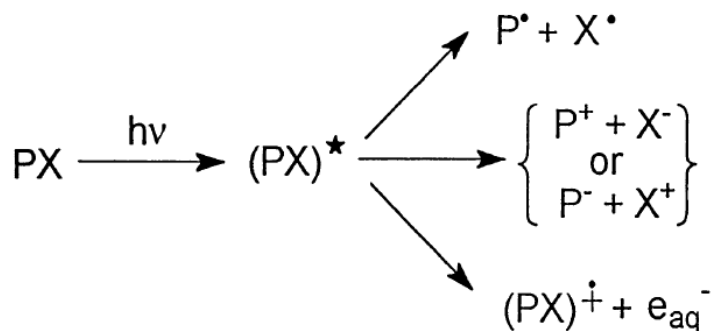


Рисунок 1.10 – Возможные фотопревращения при прямом фотолизе [47]

При люминесцентных измерениях возникают ситуации, когда необходимо предупредить возможное фоторазложение (фотолиз) образца. В

таком случае рекомендуется облучать анализируемый объект лишь в течение короткого периода времени, необходимого для измерения. Фотолиз можно также уменьшить путем подбора длины волны возбуждающего света и понижения его интенсивности в результате использования более узких щелей монохроматора или введения нейтрального оптического светофильтра [48].

Кроме прямого фотолиза во многих случаях возможно протекание *сенсibilизированного фотолиза*. Фотосенсibilизаторы - соединения, которые поглощают свет и переходят в возбужденное состояние, а затем переносят энергию возбуждения на другие молекулы или на кислород (с образованием синглетного кислорода).

Сенсibilизированный фотолиз (сенсibilизированная реакция) имеет важное значение из-за высокой эффективности процессов переноса энергии и относительно большого времени жизни триплетных состояний [49].

Очень важно знать спектры поглощения, так как желательно, чтобы весь возбуждающий свет или, по крайней мере, большая его часть поглощалась сенсibilизатором. Если же акцептор имеет значительное поглощение в той же области, что и сенсibilизатор, то может доминировать прямая фотохимическая реакция акцептора. Информация о положении триплетных уровней донора и акцептора энергии имеет большое значение потому, что триплет-триплетный перенос идет с диффузионной константой скорости только тогда, когда триплетный уровень донора лежит выше триплетного уровня акцептора. Величину триплетной энергии можно найти по спектрам фосфоресценции, по спектрам поглощения (синглет-триплетный переход, усиленный влиянием возмущения), а также из закономерностей протекания фотосенсibilизированных реакций. Необходимо также, чтобы у предполагаемого сенсibilизатора был велик выход триплетов.

Для диапазона УФ-излучения 200-300 нм энергия кванта соответствует 600-400 кДж/моль. А поскольку энергия химических связей лежит в диапазонах 250-500 кДж/моль, применяя свет с определенными длинами

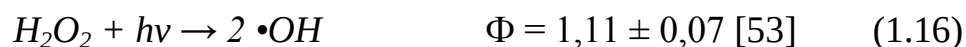
волн, мы можем избирательно осуществлять фотохимические процессы в растворах [50].

Весьма интересен для проведения фотолиза диапазон 100-200 нм. В типичных условиях воды в миллион раз больше, чем растворенного в ней вещества и, соответственно, энергия В-УФ источника излучения тратится главным образом на гомолиз воды, образуя гидроксил радикалы с высоким квантовым выходом 0,42 [51].

Более подробно реакции с участием таких радикалов описаны авторами [52]. Недостатками применения В-УФ является лишь небольшая глубина проникновения в воду. Однако степень поглощения можно увеличить различными способами, например, изменить агрегатное состояние воды, инженерные средства (барботер, перемешивание раствора) и т.д.

1.2.3 Совмещение УФ-излучения и добавок перекиси водорода

Использование прямого фотолиза в некоторых системах является малоэффективным. Добавление перекиси водорода в таких случаях повышает эффективность за счет фотолиза перекиси и образованием гидроксильного радикала по уравнению 1.16.



Таким образом, происходит совмещение процессов прямого фотолиза и окислительных технологий. Например, деградация 4-хлорфенола под действием УФ-излучения КгСl эксилампы ($\lambda_{изл} = 222$ нм) представлена на рисунке 1.11Б. Как можно заметить, деградация исходного соединения 4-хлорфенола происходит практически до нуля. Однако изменение общего органического углерода слабо меняется, так как в растворе накапливаются фотопродукты. Добавление перекиси водорода в массовом соотношении 25:1

значительно повышает эффективность деградации 4-хлорфенола и его фотопродуктов (рис. 1.11А) [54].

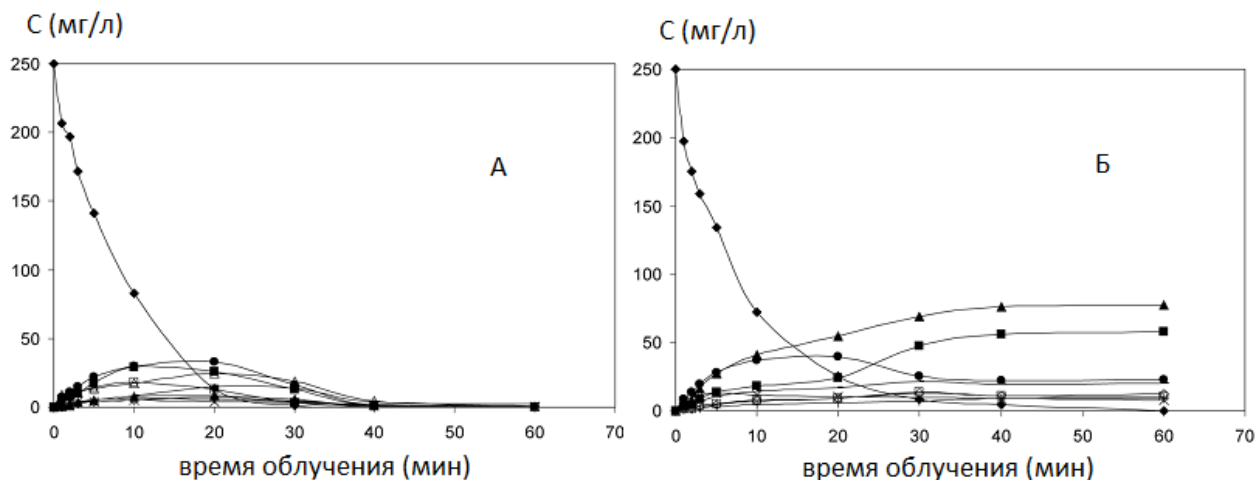


Рисунок 1.11 – Облучение 4-хлорфенола ($C=250$ мг/л) УФ-излучением в присутствии перекиси водорода (А), в отсутствии перекиси водорода (Б) [54]

1.3 Источники УФ-излучения для удаления органических загрязнителей

При подборе подходящего источника оптического излучения для фотохимических исследований необходимо учитывать спектральные характеристики исследуемого объекта (спектр поглощения) и спектральные характеристики источника света: в области поглощения изучаемого объекта источник должен иметь достаточную излучательную мощность [48]. Для повышения точности и чувствительности фотохимических и люминесцентных измерений большое значение имеет стабильность работы источника. Источники оптического излучения обычно классифицируют на группы согласно природе используемого в них явления излучения (рис. 1.12). [55].

Спектр дневного света у поверхности земли из-за влияния аэрозолей и облаков очень переменчив. Он также сильно разнится для разных мест и разных времен года. Ультрафиолетовая часть спектра дневного света

является переменной ввиду того, что солнечное излучение в атмосфере в определенных диапазонах спектра поглощается молекулами озона, углекислого газа и воды. Ультрафиолетовая граница спектра дневного света находится около 290 нм.

Иногда УФ-излучение разделяют на три диапазона: ближнее УФ-излучение 310 -380 нм; дальнее УФ-излучение 200 - 310 нм; вакуумное УФ-излучение 10 - 200 нм. Природное УФ-излучение и УФ-излучение, получаемое от искусственных источников, вызывают многообразные фотобиологические явления.



Рисунок 1.12 – Общая классификация источников оптического излучения

[55]

В основе этих явлений лежат фотопревращения белков, липидов, нуклеиновых кислот и других соединений [56]. В биологических и медицинских исследованиях УФ-излучение по биологическому критерию (по различию в способности вызывать эритему - покраснение кожи) разделяют на три диапазона:

- 1) УФ-А – диапазон 315 - 400 нм; в него включают часть видимого фиолетового спектра;
- 2) УФ-В – диапазон 280 - 315 нм;
- 3) УФ-С – длины волн меньше 280 нм.

Одним из наиболее широко используемых источников ультрафиолетового и видимого света для проведения фотохимических экспериментов являются ртутные лампы. Излучение, возникающее при работе ртутных ламп, связано с переходами между соответствующими энергетическими уровнями возбужденного атома ртути. В зависимости от давления паров ртути, развивающегося при работе, различают лампы низкого давления – 0.1 – 100 Па (БУВ), среднего давления – 0.01 – 0.1 МПа и высокого давления – более 0.1 МПа (ДРШ и ПРК). Распределение энергии по спектру для разных ртутных ламп приведено в таблице 1.2. Кроме ртутных ламп широкое применение в фотохимических исследованиях находят ксеноновые лампы. Ксеноновые лампы, в отличие от ртутных ламп, излучают непрерывный спектр в ультрафиолетовой и видимой области (рис. 1.13). В качестве источников света в видимой области могут быть использованы лампы накаливания. Для фотохимических исследований в видимой области наиболее удобными являются галогенные лампы по сравнению с обычными лампами накаливания.

Таблица 1.2 – Спектральное распределение энергии излучения ртутных ламп

λ , нм	Относительная энергия, %		λ , нм	Относительная энергия, %	
	Ртутная лампа низкого давления	Ртутная лампа высокого давления		Ртутная лампа низкого давления	Ртутная лампа высокого давления
254	100	36	365	2,2	100
265	0,9	14	405	1,6	42
297	0,6	17	436	1,1	61
302	0,4	30	546	1,6	89
313	2,8	60	578	0,5	87

В качестве источников света можно использовать светодиоды, которые излучают в узкой части спектра с перекрытием области от ближнего УФ до ИК [57].

Светодиоды имеют высокий квантовый выход по свету - 55% в красной области и 35% в синей. Они механически прочны, срок их службы может достигать 100 тысяч часов. Светодиоды разных конструкций излучают в телесном угле от 4 до 140 градусов. Параметры светодиодов сильно зависят от тока, поэтому его необходимо стабилизировать.

Таблица 1.3 – Длины волн излучения некоторых эксиламп

Экимер	Длина волны, нм	Экимер	Длина волны, нм
He ₂	172	HeBr	283
KrCl	222	HeCl	308
Cl ₂	259	I ₂	342

При фотохимических методах чрезвычайно большое значение имеют характеристики источников излучения. Наряду с исследованиями выше описанных источников и лазеров изучались также условия получения спонтанного УФ-излучения или вакуумного УФ-излучения (В-УФ) эксимерных и эксиплексных молекул. Было обнаружено, что часто способы и режимы возбуждения эксимерных и эксиплексных сред, имеющие ограниченные возможности для получения лазерной генерации, пригодны для формирования спонтанного излучения различных длин волн (табл. 1.3).

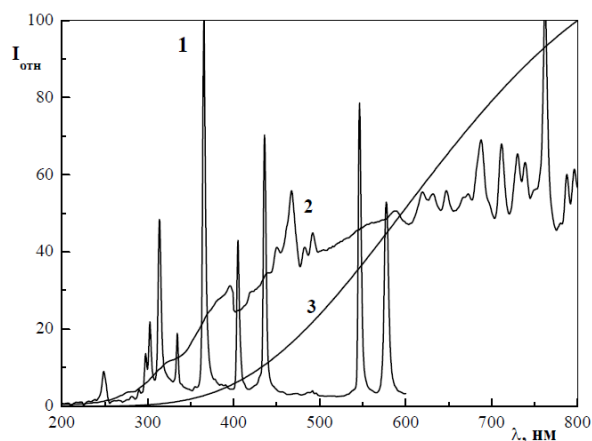


Рисунок 1.13 – Относительное излучение источников света: 1 – ртутная лампа высокого давления ДРШ-250, 2 – ксеноновая лампа (150 Вт), 3 – галогенная лампа накаливания КГМ-100 [50]

В последнее время все больше внимания уделяется эксилампам в качестве источников света. Эксилампы как источники спонтанного излучения, являются сравнительно молодым семейством источников света. Они оказались достаточно недорогими источниками излучения (цена эксилампы, по крайней мере, на порядок меньше цены УФ- или В-УФ-лазера). Значительных успехов в исследовании и разработке эксиламп достигли ученые Института сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) [50].

Получать эксимерную и эксиплексную люминесценцию можно различными способами (электроразрядное возбуждение в сверхзвуковом потоке плазмы, возбуждение мощными рентгеновскими вспышками, пучком электронов в тлеющем и коронном разрядах). Для эксиламп с рабочими средами на основе смесей инертных газов с галогенами наибольшие ресурсы достигнуты в случае безэлектродных типов разряда - емкостного и барьерного [58]. При этом рабочая смесь находится в замкнутой кварцевой колбе, форма которой зависит от типа разряда.

Эксиплексы и эксимеры, излучающие в лампах, являются неустойчивыми химическими соединениями, имеющими прочную

химическую связь в электронно-возбужденных состояниях и легко диссоциирующими в основном состоянии. Их спонтанный распад на отдельные атомы сопровождается высвечиванием характерного для данной молекулы кванта света с энергией от 3 до 10 эВ. Свет излучается за счет распада эксимерных молекул (эксимеров) - от англ. *excited dimer*; *eximer* - возбужденный димер, если речь идет о молекуле, состоящей из двух одинаковых атомов (например, Xe_2) или эксиплексных молекул (эксиплексов, - от англ. *excited complex*; *exciplex* - возбужденный комплекс), если речь идет о гетероатомной молекуле (например, XeCl). В зависимости от сорта газа и условий возбуждения рабочей среды и эксимеры, и эксиплексы могут образовываться по различным механизмам, а характерное время жизни возбужденных молекул составляет 10^{-7} - 10^{-9} с [58]. Природа химической связи в эксимерной или эксиплексной молекуле может быть различной: ковалентной (димеры атомов II группы), ридберговской (димеры инертных газов) или связью с переносом заряда (галогениды инертных газов).

На рисунке 1.14 представлены энергетические состояния эксимерной молекулы, из которого видно, что эксимерная молекула имеет множество пересечений ионизированных и возбужденных состояний кривых потенциальной энергии. Таким образом, после возбуждения в процессе релаксации последовательно безызлучательно заселяются состояния с верхних возбужденных состояний к нижним. Дальнейший переход в основное состояние является излучательным. Наиболее интенсивным является В-Х переход – это объясняет наличие в спектре лишь указанной группы переходов [50].

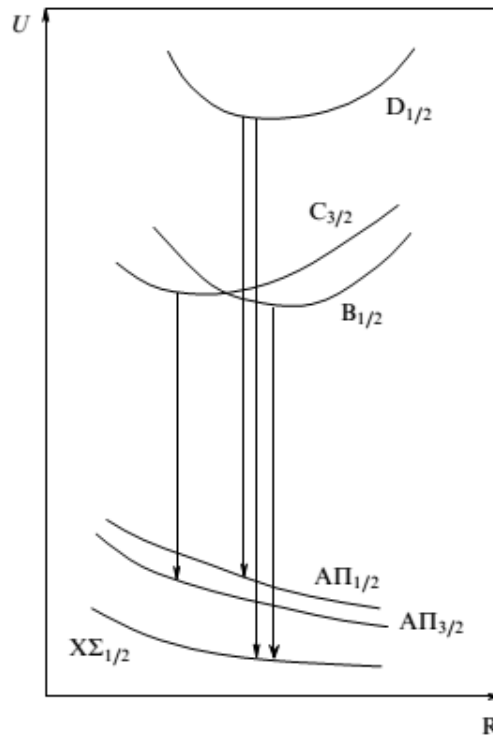


Рисунок 1.14 – Кривые состояний потенциальной энергии эксимерной молекулы. Излучательные переходы [50]

Образование эксимерной молекулы проходит по реакции ассоциации (1.17):



Где R^*, R – атомы инертного газа в возбужденном и основном состоянии. Скорость этой реакции пропорциональна квадрату концентрации атомов в основном состоянии, этим объясняется сильная зависимость интенсивности и вида спектра излучения инертного газа от давления (рис. 1.15).

Осуществление формирования излучения эксимерных и эксиплексных молекул, используемых в эксилампах, возможно различными путями. Это может быть фотовозбуждение (люминесценция), возбуждение электронным и ионным пучком, возбуждение электрическим полем (электролюминесценция) и другими способами. Электролюминесцентный

способ возбуждения выгодно отличается относительной простотой, технологичностью и широкой временной модуляцией импульсов возбуждения. Большинство других способов возбуждения эксиламп не позволяют обеспечить импульсно-периодический режим работы с высокой частотой повторения импульсов излучения поэтому сегодня на практике наиболее часто применяется электроразрядное возбуждение. В зависимости от требуемых выходных параметров эксилампы используется тот или иной тип электрического разряда, соответствующая рабочая среда и источник питания [50].

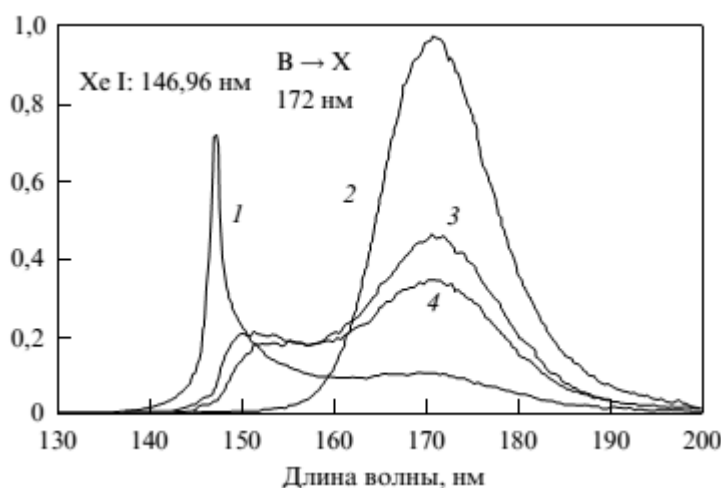


Рисунок 1.15 – Спектр излучения ксенона при различных давлениях. 1-37 мТорр, 2-510 Торр, 3-75 Торр, 4- 42 Торр [50]

Физическими и техническими предпосылками для фотохимических применений являются следующие свойства эксиламп:

1. узкополосный спектр излучения (за исключением многополосных эксиламп);
2. высокая энергетическая светимость в областях длин волн, где отсутствуют эффективные источники излучения других типов;
3. отсутствие ртути в составе газовой смеси, что лучше соответствует экологическим стандартам (исключая эксилампы на галогенидах ртути HgX);

4. широкие возможности в конструктивном исполнении, так как эксилампы обладают определенной геометрической гибкостью, обеспечивая возможность облучения различных объектов и сред;
5. энергии фотонов от 3 до 10.5 эВ, достаточные для применения практически во всех известных фотопроцессах, в которых необходимо УФ- или В-УФ-излучение;
6. значительные полезные сроки службы (от 1000 до 10000 часов).

Общий вид одной из конструкций эксилампы изображен на рисунке 1.16.

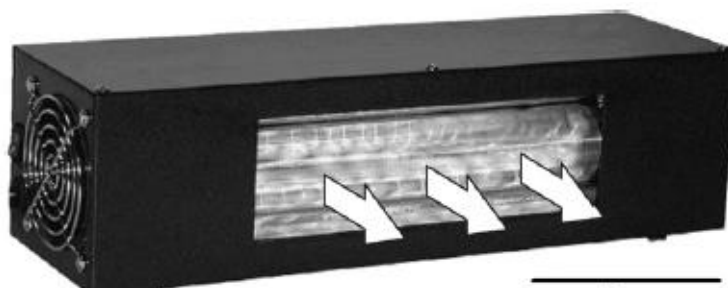


Рисунок 1.16 – Общий вид портативного облучателя [50]

Применение эксиламп в фотохимии, микроэлектронике, фотобиологии, фотомедицине и аналитической химии постоянно расширяется. Во всём мире наблюдается экспоненциальный рост числа патентов на эксилампы и их использование [59].

1.4 Фотореакторы. Типы фотореакторов

Реактор - аппарат, в котором осуществляют химические реакции. Химические реакторы – самый важный вид химической аппаратуры. Соответственно, фотохимический реактор - аппарат, в котором осуществляют фотохимические реакции. В них не только совершаются превращения, но и протекают сопутствующие процессы массо- и

теплообмена и интенсивное движение среды. От правильности выбора типа и конструкции реактора и режима его работы в наибольшей степени зависит эффективность и безопасность процесса в целом. К фотохимическим реакторам предъявляются следующие требования [55]:

- эффективному облучению в них должны подвергаться большие объемы реагентов;
- расположение источника излучения по отношению к реагентам должно обеспечивать максимальную вероятность поглощения ими света;
- конструкционные материалы должны пропускать свет требуемого диапазона;
- избыточное тепло должно отводиться;
- перемешивание смеси должно быть достаточно интенсивным, особенно при работе с концентрированными растворами, когда свет не может проникать через всю толщину раствора.

Для достижения при фотохимической реакции высокой степени превращения вещества необходимо, чтобы свет, являющийся участником реакции, максимально поглощался фотохимически активным исходным соединением. Этим определяются особенности конструкции аппаратов и методов проведения реакций.

Выбор наиболее подходящего источника излучения для данной фотохимической реакции начинают с изучения спектров поглощения реагентов и растворителя в том фазовом состоянии, в котором они будут участвовать в фотохимической реакции. Затем подбирают источник излучения, дающий максимальную энергию при длине волны найденной полосы поглощения. Длины волн полос излучения источника и поглощения реагентов должны совпадать. Все излучение, испускаемое помимо этого, приводит к побочным фотохимическим реакциям. Чтобы получить более чистый продукт, часто бывает достаточно установить нужный светофильтр.

Свет, попадающий в реактор через входное окно, обычно полностью поглощается в тонком слое непосредственно вблизи этого окна. В

соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера, интенсивность параллельного пучка света, падающего на образец, экспоненциально уменьшается с увеличением толщины образца [60]. Для поглощения 90% (оптическая плотность $D = 1$) толщина слоя составляет $d_{90} = 1/\varepsilon c$, где ε - молярный коэффициент экстинкции; c - концентрация поглощающего вещества. Раствор вещества с $\varepsilon = 10^4$ при концентрации 10^{-3} моль/л поглощает 90% света уже в слое толщиной 1 мм. Поэтому в статических условиях в тонком слое, где происходит реакция, исходное вещество очень быстро расходуется, поэтому слой необходимо обновлять. Так, при интенсивности облучения 0.01 эйнштейн/(ч см⁻²) и квантовой эффективности равной 1 запас вещества в слое d_{90} израсходуется уже через 0.017 с. Кроме того, безызлучательные процессы дезактивации и поглощение ИК-составляющей светового потока вызывают значительное выделение тепла, которое может привести к локальному повышению температуры. Поэтому необходимо очень эффективное перемешивание реакционной массы (магнитные мешалки, встряхивание, барботирование газом). Выход реакции уменьшается, если в реакторе кроме фотохимически активного вещества присутствуют другие, которые могут поглощать возбуждающий свет (реагенты, продукты реакции, растворитель, примеси). Необходимо применять растворители и исходные вещества высокой частоты и быстро выводить из реактора поглощающие свет продукты реакции и неактивные вещества.

1.4.1 Фотохимические иммерсионные реакторы

В фотохимических реакторах иммерсионного типа источник излучения погружен в сосуд с реагентами, поэтому такие реакторы называют также реакторами с погружными лампами. Они очень эффективны, так как в них используется почти все излучение источника света. Для таких реакторов необходимо компактное объединение источника света, фильтрующего

устройства и охлаждения. Так как корпус погружной лампы находится в непосредственном контакте с реакционной массой, большое значение имеет регулирование температуры. При этом вблизи лампы поддерживается температура, оптимальная для ее работы, и одновременно в реакционном объеме - температура, выбранная для реакционной массы.

В простейшем фотореакторе излучатель (1) (рис. 1.17а) погружают в коаксиально расположенные цилиндрические сосуды, один из которых является охлаждающей рубашкой (2), а другой (3) - фотохимическим реактором. Охлаждающая рубашка предотвращает непосредственный контакт нагретой поверхности излучателя с поверхностью реактора; она особенно сильно охлаждает ближайший слой реакционной массы, где скорость реакции максимальна. Очень мощные лампы заранее оборудуются воздушным или водяным охлаждением для отвода тепла при работе лампы. Иногда вместо охлаждающей воды в рубашку (2) подают из термостата окрашенный раствор, выполняющий одновременно функции хладагента и цветного светофильтра, отсекающего свет нежелательного диапазона длин волн. Для выполнения роли хладагента температуру раствора регулируют, перекачивая через термостат.

Кинетику фотореакций в реакторах с погружными лампами контролировать очень трудно, так как нельзя точно определить квантовую интенсивность и степень превращения из-за плохой монохроматичности и трудностей непрерывного определения концентраций [60].

Для постоянного обновления слоя в непосредственной близости от погружной лампы необходимо очень интенсивное перемешивание. Магнитная мешалка пригодна для этого лишь при достаточно больших размерах. Так как рабочий объем реактора имеет форму полого цилиндра, то движение жидкости только у дна малоэффективно для перемешивания всей реакционной массы. Этот недостаток устраняется, если перемешивание производить струей газа, который вводится в нижнюю часть реактора.

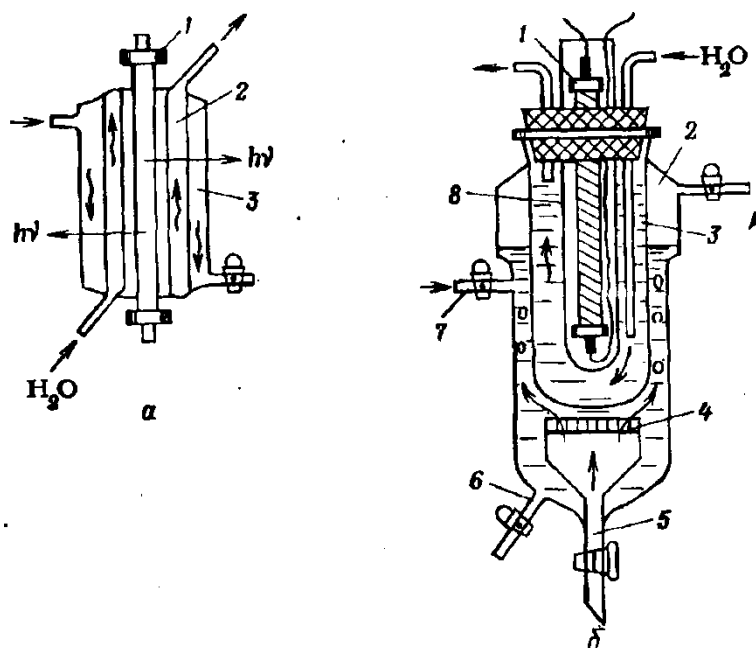


Рисунок 1.17 – Фотохимические реакторы для ртутных ламп среднего давления, водяной рубашкой (а) и с фильтром (б) 1 - лампа; 2 - реакционный сосуд; 3 - рубашка холодильника; 4 - пористая стеклянная пластинка; 5 - трубка для ввода газа; 6 - трубка для вывода продуктов реакции; 7 - трубка для ввода реагентов; 8 - гильза излучателя [55]

В случае если в жидкую реакционную смесь надо вводить газ (окисление, хлорирование и др.), для чего служит пористая стеклянная пластинка (4), дробящая газ на мельчайшие пузырьки, одновременно перемешивающие раствор, то используется фотореактор (2) другого типа (рис. 1.17б). Излучатель (1) охлаждается проточной водой в холодильнике (3), от которого он отделен кварцевой гильзой (8). Для реакций, при которых газ реагирует с жидкостью или проводимых в инертной атмосфере, такой вид перемешивания наиболее удобен.

Поднимающиеся пузырьки газа рассеивают свет (полное внутреннее отражение) и тем самым увеличивают активный путь света в реакционной смеси. Продувание реактора газом может, однако, приводить и к нежелательному испарению больших объемов растворителя, реагентов или

продуктов реакции [55]. Чтобы свести этот эффект к минимуму, необходимо пользоваться специальными конденсирующими устройствами.

1.4.2 Проточные реакторы

Наилучшее перемешивание и постоянное обновление реагирующего слоя достигается при рециркуляции реакционной массы. При этом "мертвый объем", в котором реакция не протекает, получается относительно небольшим.

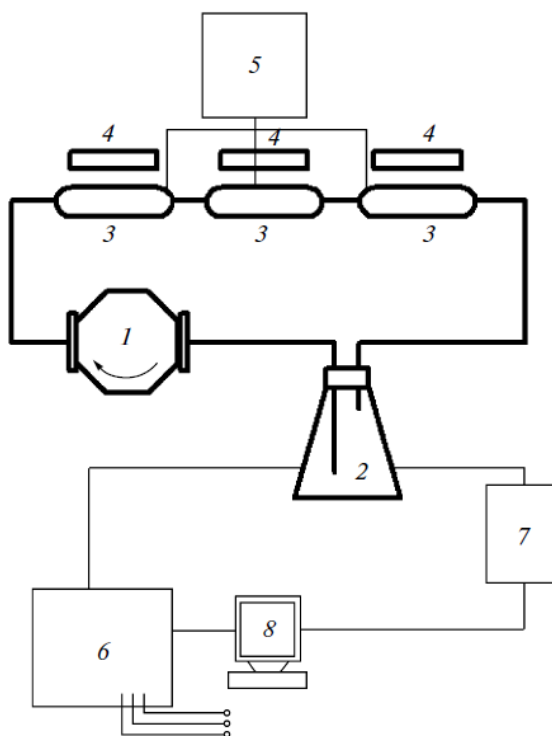


Рисунок 1.18 – Схема проточного реактора. 1 – перистальтический насос; 2 – стеклянный сосуд с исследуемым раствором; 3 – эксилампы; 4 – вентиляторы; 5 – блок питания эксиламп; 6 – система диагностики; 7 – сосуд для сбора CO_2 ; 8 – компьютер. [61]

Лабораторный макет проточного кольцевого реактора представлен на рисунке 1.18. В состав комплекса входят системы контроля и регистрации

убыли токсичных веществ после УФ-обработки (6). С помощью спектрометра регистрируются спектры поглощения и флуоресценции, по которым можно судить о процессах, происходящих в основном и возбужденных состояниях исследуемых молекул и их фотопродуктах. Центральное место в реакторе занимает KrCl эксилампа с длиной волны излучения 222 нм, имеется также XeCl эксилампа с длиной волны 308 нм. Кроме того, к установке можно подключать вакуумно-ультрафиолетовую (В-УФ) эксилампу.

Для сбора диоксида углерода, образование которого указывает на степень эффективности утилизации токсичных соединений, служит стеклянный сосуд (7). Энергопотребление не превышает 100 Вт. Реактор разработан для учебных целей, однако его можно применять при создании промышленных реакторов [61]. Возможно дополнение системы блоком для фотокаталитической деградации (частицы TiO_2 и SnO_2). Описанный проточный реактор удобен и прост в эксплуатации и может быть использован для учебных целей, а также в длительных экспериментах для изучения механизмов воздействия УФ-излучения различной длины волны и мощности на органические устойчивые токсичные соединения. Реактор может быть адаптирован для работы по исследованию влияния УФ-излучения на последующую биотрансформацию органических соединений.

Возможно использование нескольких связанных между собой реакторов, в этом случае можно говорить о каскадных схемах облучения. Использование проточных реакторов и дает наилучшие результаты либо когда концентрация растворенного органического вещества невелика, либо когда применяется каскад из нескольких фотореакторов. Применение рециркуляции позволяет, во-первых, быстрее осуществлять минерализацию, а, во-вторых, приводит к образованию значительно меньшего количества недоокисленных и, возможно, токсичных продуктов [50].

1.4.3 Фотохимические реакторы, работающие по принципу падающей пленки

В классических фотореакторах (иммерсионных или с внешним расположением источника излучения), несмотря на энергичное перемешивание реакционной смеси, может происходить осаждение продуктов на стенках реакторов.

Образующиеся при этом пленки или слои фотопродуктов поглощают или рассеивают свет, что может существенно уменьшать выход фотохимической реакции [55]. Одним из возможных способов борьбы с этой проблемой является применение реакторов, построенных на принципе падающей пленки. Два таких реактора, один с внутренней стенкой, другой без нее, изображены на рисунке 1.19. Оба реактора работают с вертикально установленным источником излучения.

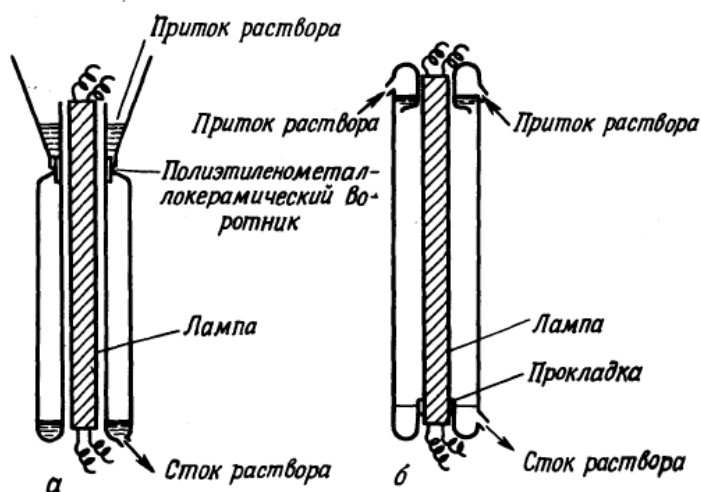


Рисунок 1.19 – Работающие на принципе падающей пленки фотохимические реакторы, в которых используются флуоресцентные лампы, с внутренней стенкой (а) и без внутренней стенки (б) [55]

Реакционная смесь со дна фотореактора накачивается в верхний отсек, откуда падает вниз вдоль стенок в виде жидкой пленки. Фотореакторы, построенные на принципе падающей пленки, могут работать как с

иммерсионными, так и с внутренними флуоресцентными источниками излучения. Для того чтобы предотвратить адгезию продуктов фотореакций и других осадков на внутренних стенках реакторов, можно в ряде случаев наносить на эти стенки тонкий слой силиконового покрытия. Фотохимические реакторы, работающие на принципе падающей пленки, во многих случаях предназначены для облучения малых объемов реагентов, а также облучения концентрированных растворов, в которых излучение может проникать только на глубину 1 мм. Раствор реагентов накачивается в реактор из специального резервуара через стеклянную форсунку, а затем тонкая пленка жидкости под действием силы тяжести падает вниз вдоль полых стенок сосуда из кварца или боросиликатного стекла. Внутри сосуда находится ртутная лампа низкого давления, люминесцентная лампа или какая-либо другая лампа, которая обеспечивает равномерное освещение падающей пленки. Путем обращения направления циркуляции жидкости сосуд можно превратить в обычный проточный реактор для облучения растворов в слое толщиной 5 мм. В тонких пленках взаимодействие с газами протекает очень эффективно и без образования пузырьков в жидкости. Концентрацию активного вещества нужно выбрать такой, чтобы в тонком слое происходило полное поглощение.

Необходимо отметить еще одну появившуюся разновидность реакторов, построенных на принципе падающей пленки. Это так называемые микроструктурные реакторы, известные также как микроканальные или просто микрореакторы. Они стали применяться и в фотохимических исследованиях. На рисунке 1.20 приведен внешний вид цилиндрического микрореактора с падающей пленкой и стандартной версии такого устройства [62].

Фотохимия в микрореакторах вызывает все возрастающий интерес и является полезным дополнением к традиционным фотохимическим экспериментам.



Рисунок 1.20 – Внешний вид цилиндрического микрореактора с падающей пленкой и его стандартной версии [55]

1.4.4 Низкотемпературные иммерсионные фотохимические реакторы

Существуют фотохимические реакции, которые необходимо проводить при низких температурах. Помимо этого, короткоживущие продукты фотохимических реакций часто значительно легче исследовать при низких температурах, чем при комнатных. Низкотемпературные контролируемые условия можно создавать, помещая иммерсионный фотореактор в сосуд, содержащий смесь этиленгликоля, льда и воды, или в сосуд Дьюара, наполненный сухим льдом. На рисунке 1.21 показан чертеж одного из промышленно производимых иммерсионных фотореакторов, предназначенных для облучения реагентов при низких температурах.

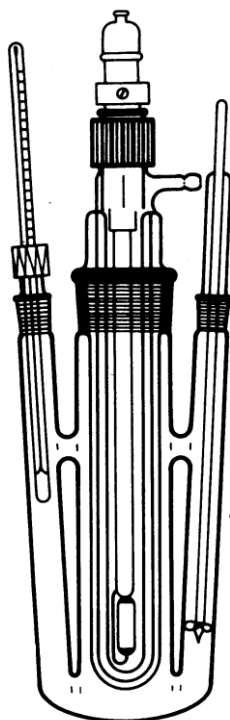


Рисунок 1.21 – Чертеж одного из промышленно производимых иммерсионных фотореакторов, предназначенных для облучения реагентов при низких температурах [55]

1.5 Особенности механизма фотодеградации

1.5.1 Возможные реакции феноксикислот с $\bullet\text{OH}$ радикалом

Современные окислительные технологии, которые сопровождаются возникновением высоких реакционных окислителей, таких как гидроксильный радикал ($\bullet\text{OH}$), представляют собой особый тип реакций. Такие реакции позволяют удалить широкий ряд органических загрязнителей в различных природных, а также антропогенных объектах окружающей среды [7].

Хлорфенолы встречаются во всех компонентах окружающей среды. Это результат различных процессов: естественное хлорирование органических соединений, биodeградация различных химикатов, дезинфекция питьевой воды [63].

Хлорфенолы являются слабыми кислотами. В водных средах они встречаются как в диссоциированной, так и в недиссоциированной формах. Фотохимия хлорфенолов включает в себя фотодиссоциацию, фотоизомеризацию, фотозамещение, фотоокисление. В основном, фотодеградация какого либо вещества в природных средах это суперпозиция нескольких или всех типов реакций, скорость и квантовый выход которых зависит от различных факторов. Максимальная степень поглощения, длина волны излучения, время облучения и физико-химические свойства соединения играют важную роль в определении фотохимических процессов [6].

Авторы [64] изучили возможные механизмы фотоокисления хлорфеноксикислот DFT методом (*density functional theory*). Таким образом, на основании данных об электронной структуре молекул возможно рассчитать термодинамические параметры и предположить механизм реакции. Исследовано пять различных веществ (рис. 1.22): 4-хлорфеноксиуксусная кислота (4-CP), 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (MCPA), 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-D), 2,4-дихлорфеноксипропионовая кислота (DCPP), 2-метил-4-хлорфеноксипропионовая кислота (MCPP). Таким образом, для каждого гербицида характерно наличие трех активных позиций для дальнейшего присоединения $\bullet\text{OH}$.

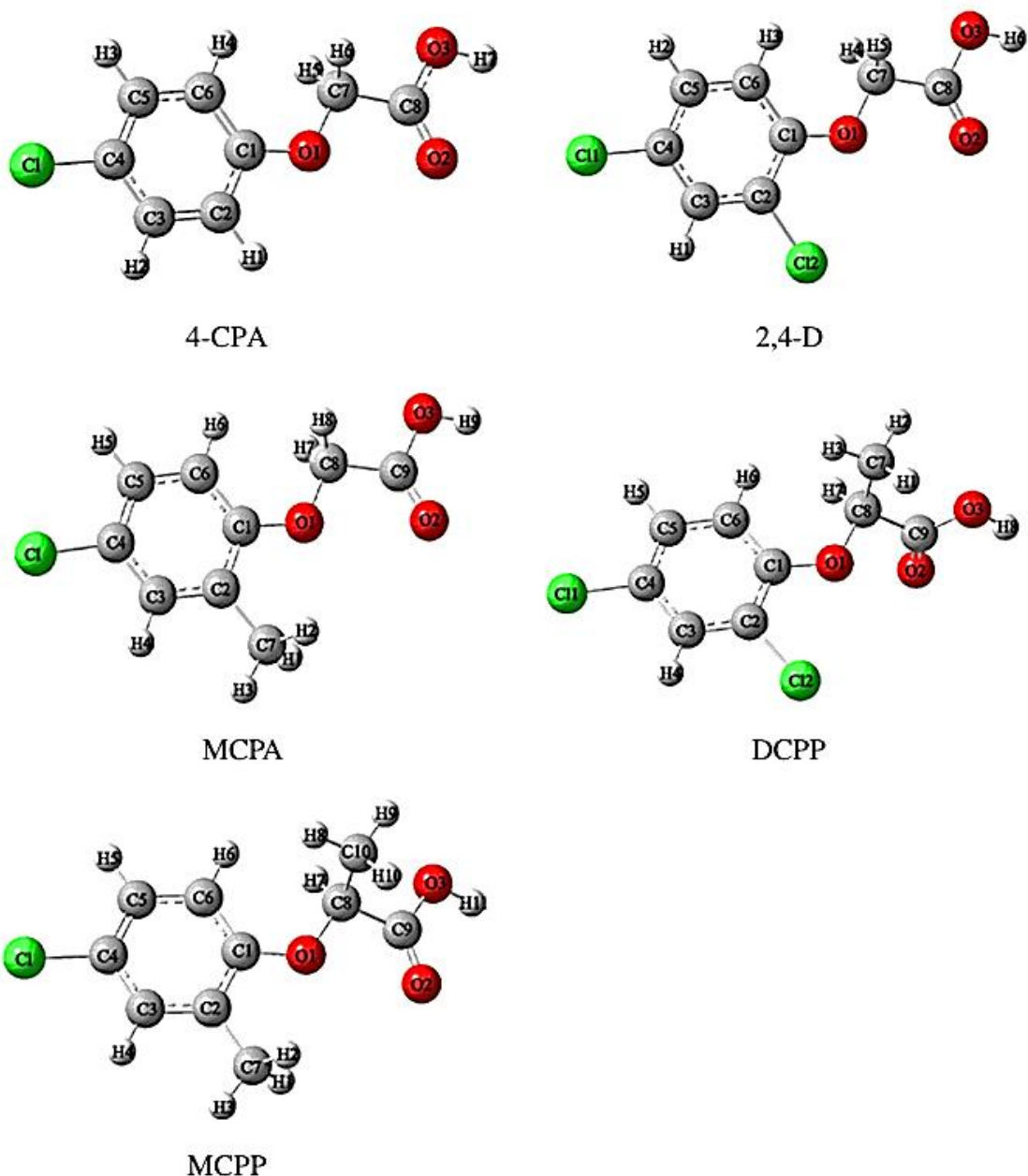


Рисунок 1.22 – Оптимизированные структуры хлорфенокискислот [64]

Присоединение к C(1) атому, так называемые реакции «*addition-substitution of the side-chain*», как видно из таблицы 1.4, имеет наименьший энергетический барьер среди всех возможных вариантов взаимодействия •ОН с фенокислотами, соответственно присоединение •ОН к C(1) и отрыв кислотного остатка является предпочтительным. Различия во взаимодействии среди ряда гербицидов вызваны стерическими и электронными факторами -CH₃ и -Cl заместителей. Как показано в таблице

1.4, наименьшую энергию активации для процесса присоединения $\bullet\text{OH}$ к атому C(1) имеет DCPP (3,61 ккал/моль), а наибольшую 4-CPA (5,91 ккал/моль) [65].

Главным продуктом для всех гербицидов является соответствующий хлорфенол, являющийся главным прекурсором образования диоксинов [66].

В соответствии с [67], дальнейшая реакция хлорфенола с $\bullet\text{OH}$ радикалом имеет более низкую энергию активации, указывая на то, что хлорфенол легче деградирует, чем соответствующая хлорфеноксикислота.

Сравнивая MCPA и 2,4-Д, видно, что энергия активации меньше для MCPA, это связано с тем, что $-\text{CH}_3$ заместитель в *орто*-положении, активирует ароматическое кольцо и тем самым облегчает реакцию, несмотря на его стерический фактор, больший чем для Cl заместителя. То же самое наблюдается и для MCPP и DCPP.

Присоединение $\bullet\text{OH}$ к C(4), (процесс дехлорирования, так называемая реакция «*addition-substitution of the para Cl atom*») имеет наибольший энергетический барьер среди всех вариантов. Присоединение OH к C(4) атому довольно сложный для реализации процесс. Поэтому хлорированные органические соединения так тяжело деградируют в окружающей среде. Основными продуктами являются соответствующие феноксикислоты и радикал $\bullet\text{Cl}$. Энергии активации близкие для всех пяти гербицидов. Суммируя предыдущие исследования авторов [68,69], замещение хлора происходит именно после реакции «*addition-substitution of the side-chain*». Это подтверждают соответствующие значения энергии активации процессов замещение хлора для MCPA (10,29 ккал/моль) и соответствующего 4-хлор-2-метилфенола (8,33 ккал/моль).

Третий вариант – это «*H-atom abstraction*» отрыв атома водорода. Можно увидеть, что среди пяти гербицидов, отрыв водорода от группы $-\text{CH}_2$ является наиболее легким, в отличие от $-\text{CH}-\text{CH}_3$. Стерический эффект -H намного меньше, чем у $-\text{CH}_3$ группы. Таким образом, энергии активации увеличиваются в ряду 2,4-D, 4-CPA, MCPA, MCPP, DCPP.

Таблица 1.4 – Энергии активации различных процессов [64]

Тип реакции	Соединение	Энергии активации в газовой фазе, ΔE^a , ккал/моль	Энергии активации в водной фазе, ΔE^a , ккал/моль
Присоединение к С (1) атому, отрыв кислотного остатка (addition-substitution of the side-chain)	4-CP	5,91	6,95
	МСПА	5,38	6,43
	2,4-D	4,83	6,31
	DCPP	3,61	6,01
	МСПП	4,06	5,71
Присоединение к С(4) атому, реакции дехлорирования (addition-substitution of the <i>para</i> Cl atom)	4-CP	9,38	8,45
	МСПА	9,75	9,09
	2,4-D	10,29	9,24
	DCPP	10,58	10,02
	МСПП	10,93	9,74
Отрыв атома водорода, H-atom abstraction	4-CP	9,06	8,36
	МСПА	8,98	8,69
	2,4-D	9,98	9,97
	DCPP	11,03	9,28
	МСПП	10,90	10,54

Таким образом, для каждого гербицида присоединение $\bullet\text{OH}$ радикала по С(1) атому является наиболее кинетически выгодным. Присоединение $\bullet\text{OH}$ к атому С(4) для всех гербицидов является наиболее трудным путем. Замена атома Cl более эффективна после реакции «addition-substitution of the side-chain». Реакции отрыва H от группы $\text{CH}-\text{CH}_3$ протекают с трудом из-за стерического эффекта CH_3 группы, в отличие от CH_2 группы. Сравнение всех реакций показало, что все они проходят легче в водной фазе, за исключением присоединения $\bullet\text{OH}$ к атому С(4).

1.5.2 Механизм взаимодействия МСРА с $\bullet\text{OH}$ в зависимости от pH

Растворимость МСРА в воде при $\text{pH} = 7$ составляет 273,9 мг/л и $\text{pK}_a \sim 3-4$ [68]. Таким образом, в природной воде могут существовать две формы: молекулярная и анионная. Понимание механизма деградации данных соединений крайне важно и полезно для того, чтобы идентифицировать более токсичные промежуточные звенья и удалить эти загрязнители из воды. Для этого необходимо определить начальное место, в котором происходит присоединение/отрыв и сравнить механизмы взаимодействия $\bullet\text{OH}$ с молекулярной и анионной МСРА.

Существуют противоречия относительно начального этапа в фотокаталитическом окислении МСРА. Авторы [68] предполагают, что $\bullet\text{OH}$ взаимодействует с C(1) атомом на первом этапе (рис. 1.23a). Однако авторы [70] показали, что начальным этапом является отрыв атома H от CH_2 группы (рис. 1.23b).

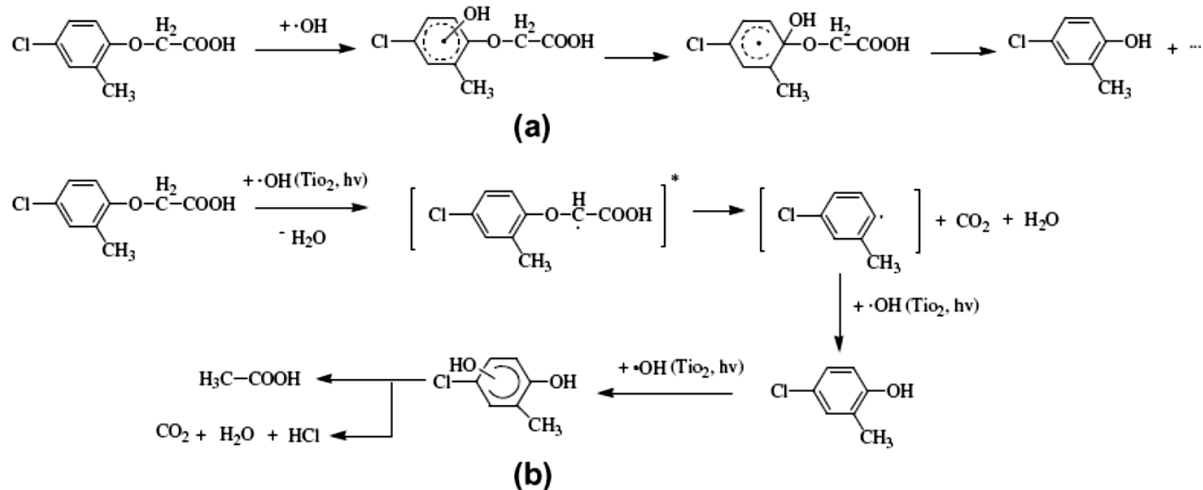


Рисунок 1.23 – Предполагаемая реакция деградации МСРА фотокатализом, предложенная Zertal и др. (a) и Topalov и др. (b) [71]

Авторы [71] показали, что механизм присоединения $\bullet\text{OH}$ к МСРА разный для анионной и молекулярной формы. Для молекулярной формы МСРА, из всех возможных реакций наиболее энергетически предпочтительным является присоединение $\bullet\text{OH}$ по атому C(1) и образование

4-хлор-2-метилфенола. В то время как самым вероятным путем присоединения $\bullet\text{OH}$ к анионной форме МСРА является присоединение к C(4), главным продуктом которого является 4-гидрокси-2-метилфеноксиуксусный ацетат.

Также авторы [71] говорят о том, что для всех реакций в водной фазе энергетические барьеры для анионной формы меньше, чем для молекулярной. Реакционная способность анионной формы в природной воде выше, чем молекулярной.

1.5.3 Образование перекиси водорода в процессе облучения

Образование перекиси водорода в процессе УФ-облучения было рассмотрено исследователями [51]. В качестве источника облучения использовали Xe_2 (172 нм) эксилампу. В качестве модельного токсиканта использовалась щавелевая кислота, как наиболее часто образующийся интермедиат в процессе окислительной деградации органических загрязнителей. Излучение Xe_2 эксилампы поглощается главным образом водой, образуя гидроксил радикалы с высокими квантовым выходом равным 0,42 [72].

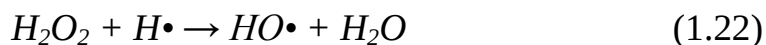
Реакции образования/исчезновения перекиси водорода представлены ниже (уравнения 1.18-1.22):



Образование перекиси:



Исчезновение перекиси:



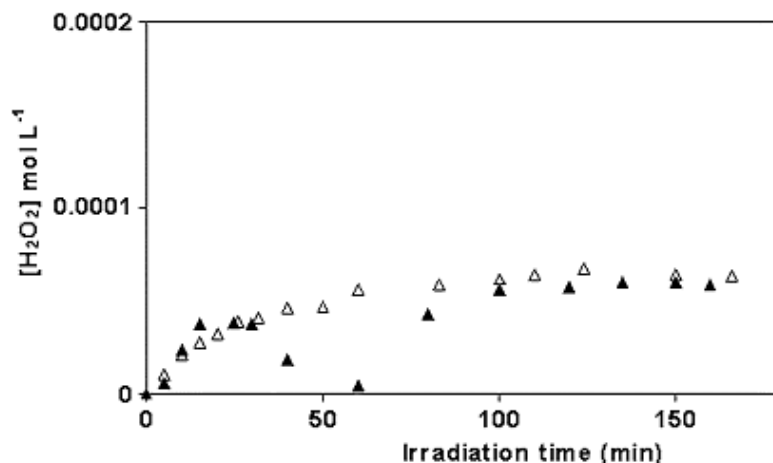


Рисунок 1.24 – Образование перекиси водорода в процессе В-УФ-облучения в отсутствии кислорода: (Δ) в чистой воде, (▲) в растворе щавелевой кислоты ($9,54 \cdot 10^{-3}$ M) [51]

Характер образования перекиси представлен на рисунке 1.24. Из рисунка видно, что во время облучения количество перекиси меняется, причем характер изменения говорит о том, что в растворе существуют конкурентные реакции, как образования перекиси, так и ее расщедования. В результате концентрация перекиси выходит на плато и составляет порядка $6 \cdot 10^{-6}$ M. При добавлении модельного токсиканта, картина образования перекиси меняется. Сперва концентрация перекиси увеличивается, как и в случае отсутствия щавелевой кислоты, затем практически уменьшается до нуля и в итоге снова выходит на постоянное плато. Эти процессы можно объяснить реакциями с участием щавелевой кислоты. Щавелевая кислота – слабая кислота ($pK_a = 4,19$), и поэтому в растворе преобладают обе формы, однако в процессе облучения pH менялась от 3,0 до 5,5. Равновесие в реакции образования перекиси было сдвинуто, так как гидроксильный радикал тратился на щавелевую кислоту (от 25 до 60 мин), а когда она полностью минерализовалась, то концентрация перекиси снова вернулась в равновесное значение.

Исследования [27] подтверждают факт образования перекиси водорода в течение облучения. Как видно из рисунка 1.25, процесс деградации 2,4-Д сопровождается появлением в растворе основного фотопродукта 2,4-ДХФ, а также H_2O_2 . При этом содержание общего органического углерода меняется не так динамично, как концентрация исходного соединения.

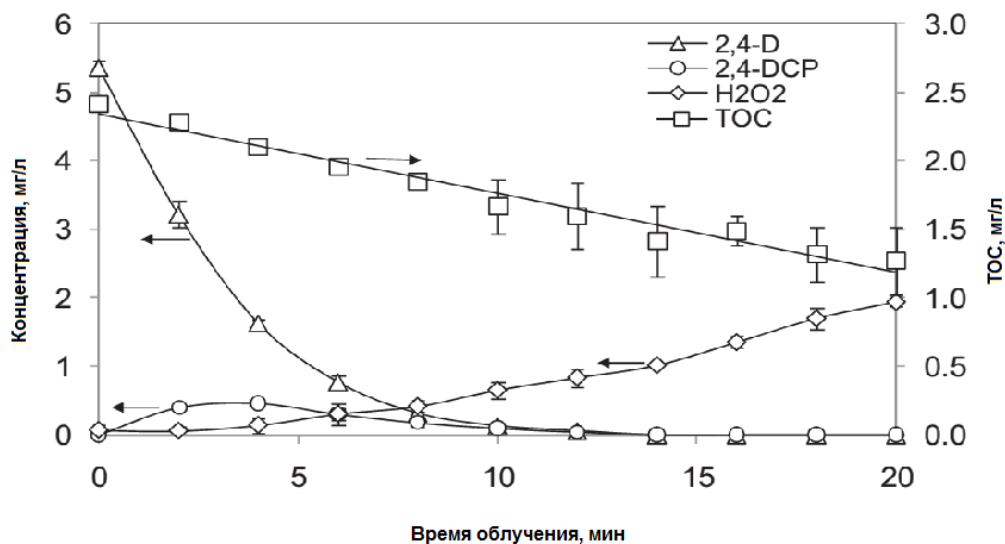


Рисунок 1.25 – Динамика изменения концентрации фотопродуктов при В-УФ-облучении 2,4-Д [27]

1.5.4 Влияние матрицы и жесткости растворителя

Авторы [27] исследовали зависимость скорости деградации 2,4-Д в зависимости от матричного состава воды. Как показано на рисунках 1.26-27, в эксперименте участвовали четыре типа водных растворов: три из них были взяты из природных водных объектов, для каждого из которых был характерен свой органический состав и жесткость, четвертый тип – отфильтрованный водный раствор. Таким образом, на рисунках показано влияние щелочности и органического состава раствора на скорость деградации.

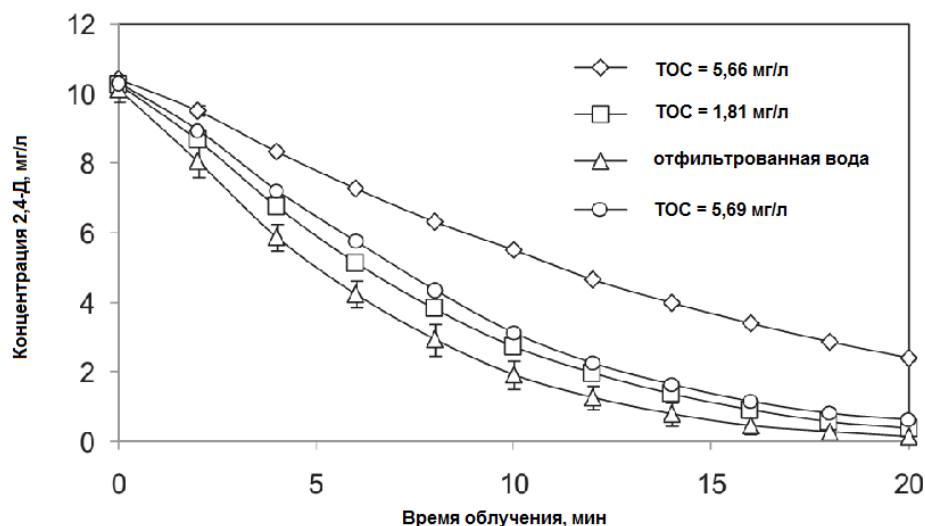


Рисунок 1.26 – Эффект водной матрицы на скорость деградации 2,4-Д [27]

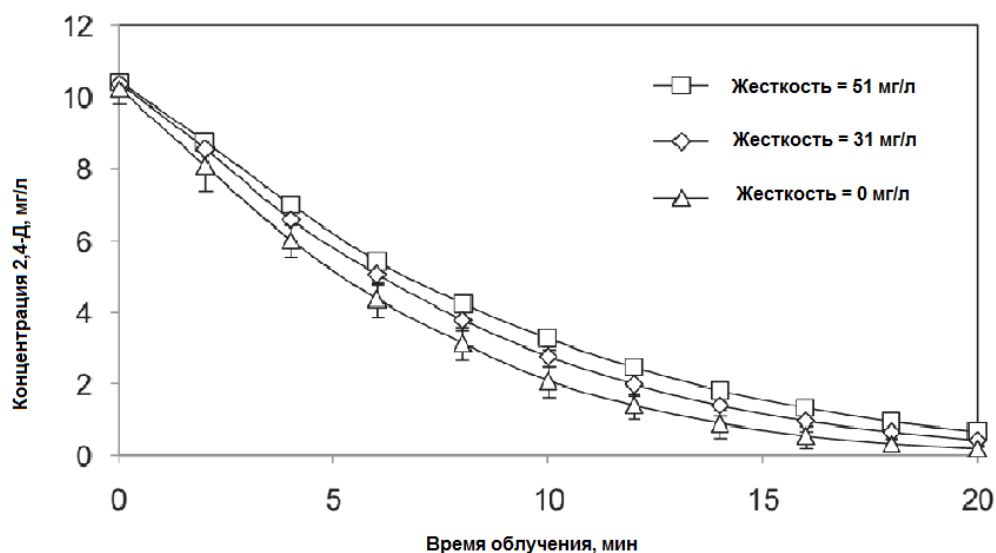
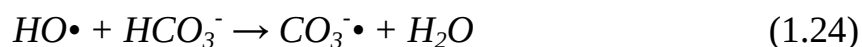


Рисунок 1.27 – Эффект жесткости воды на скорость деградации 2,4-Д [27]

Как можно заметить оба фактора (органический состав воды и жесткость) оказывают влияние на скорость деградации 2,4-Д. В случае различных водных матриц эффект уменьшения скорости деградации объясняется тем, что излучение в большей степени поглощается различными органическими структурами, что создает конкурентную ситуацию для 2,4-Д. Также объясняется ситуация с жесткостью раствора. В растворе

присутствуют карбонаты и бикарбонаты, которые вступают в конкурентные реакции с фотонами и гидроксильными радикалами (уравнения 1.23-1.24):



1.5.5 Влияние скорости потока жидкости в фотореакторе

Также интересно отметить исследования авторов [27], которые описали влияние скорости потока фотореактора на деградацию. Как видно из рисунка 1.28 при скорости потока менее 1 л/мин (Число Рейнольдса <600) скорость деградации 2,4-Д увеличивается с увеличением скорости потока фотореактора, что указывает на то, что диффузионные явления оказывают ощутимое влияние на деградацию.

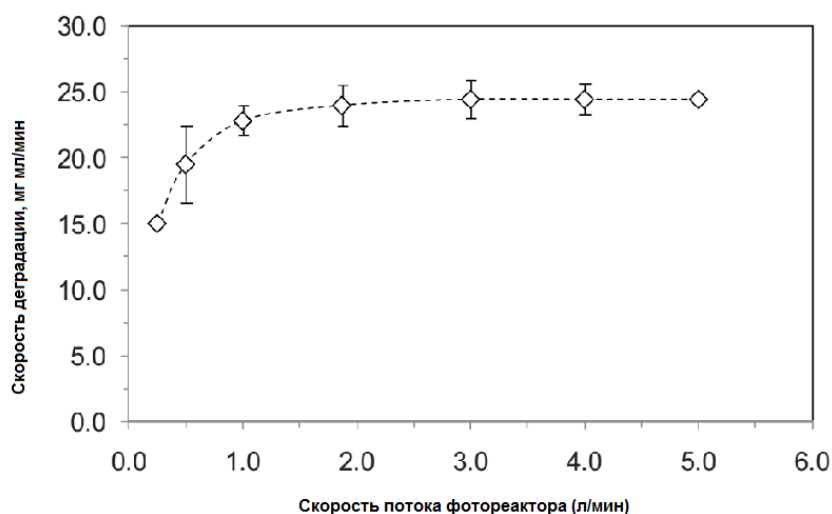


Рисунок 1.28 – Зависимость скорости деградации 2,4-Д от скорости потока фотореактора [27]

С другой стороны, при скоростях потока фотореактора выше 1 л/мин деградация не зависит от скорости потока, указывая на то, что диффузионные явления не оказывают влияния на деградацию 2,4-Д, скорость деградации остается практически постоянной (рис. 1.28).

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объекта исследования была взята 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (99%), $C_8H_6Cl_2O_3$, 2,4-Д, химическая чистота 95 % (фирмы «SIGMA-ALDRICH Co»). В чистом виде 2,4-Д – белое кристаллическое вещество, т.пл. = 141 °С, т.кип. = 160 °С при ≈ 53 Па (0,4 мм рт. ст.). Молекулярная масса 221,04 г/моль, растворимость в воде при 20 °С 540 мг/л, этаноле при 25 °С 1300 г/л, в толуоле 6,7 г/л, в гексане 1,1 г/л. 2,4-Д является умеренно токсичным веществом, относящимся к III классу опасности. ЛД₅₀ для экспериментальных животных 350-560 мг/кг, для собак 100 мг/кг. ЛД₅₀ для пчел 18 мкг/особь. СК₅₀ для рыб 0,35-5,2 мг/л [11].

Препараты группы 2,4-Д относятся к веществам гормонального действия. В зависимости от дозы они оказывают стимулирующее, фитотоксическое или гербицидное действие. Они относятся к избирательным гербицидам системного действия. Избирательность феноксиуксусных кислот объясняется их различной проницаемостью и скоростью передвижения к месту действия. В устойчивых к действию гербицида тканях растения быстро образуются малоподвижные конъюгаты действующего вещества с глюкозой, аминокислотами, полипептидами, белками. Используется главным образом в виде щелочных солей, солей с аминами и в виде эфиров. Получают по реакции 2,4-дихлорфенолята натрия с монохлорацетатом натрия в водном растворе при нагревании с последующим подкислением. Этот гербицид совместим со многими другими веществами, включая такой известный гербицид как 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (МСРА). ПДК, 0,2 мг/л (в воде), 1 мг/м³ (в воздухе рабочей зоны), 0,25 мг/кг (в почве) [2, 73, 74].

Выбор 2,4-Д в качестве объектов исследования обусловлен тем, что по химическому составу 2,4-Д относится к классу галоген-замещенных карбоновых кислот. В химический состав 2,4-Д входят два атома хлора, а

также бензольное кольцо. Таким образом, это соединение можно отнести к широкому классу органических загрязнителей.

Каждый год синтезируются различные органические вещества для дальнейшего использования в качестве инсектицидов, гербицидов, детергентов и для многих других целей. Они могут сохраняться в окружающей среде длительное время и, попадая в водные источники, приводить к серьезным экологическим проблемам. Особое беспокойство вызывают именно галогензамещенные соединения, т.к. они являются устойчивыми органическими загрязнителями. Вторым источником загрязнения окружающей среды галогензамещенными органическими соединениями - обработка сточных вод. Дезинфекция газообразным хлором является относительно дешевой и почти полностью устраняет опасность заражения через коммунальное водоснабжение. Однако хлор может вызывать различные проблемы для окружающей среды, взаимодействуя с оставшимися веществами в воде с образованием побочных продуктов [75].

В силу своих гербицидных свойств, 2,4-Д широко был распространен в агрохимической промышленности. В результате чего большие запасы 2,4-Д остаются до сих пор в частных владениях. Таким образом, возникают следующие проблемы использования 2,4-Д:

- медленный процесс утилизации 2,4-Д в природных условиях;
- происходит накопление в экосистеме более ядовитых и более устойчивых веществ;
- как следствие этого – попадание в поверхностные воды.

2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) – первый метаболит при биodeградации и основной продукт фототрансформации 2,4-Д. В чистом виде 2,4-ДХФ – бесцветное игольчатое кристаллическое вещество, т.пл. = 45 °С, т. кип. = 210 °С. Молекулярная масса 163,001 г/моль. Растворимость в воде при 20 °С 50 г/л, растворим в бензоле, диэтиловом эфире, хлороформе, этаноле. ЛД₅₀ для экспериментальных животных 480 мг/кг, 49 мг/кг (орально для крыс). Обладает большей степенью токсичности чем 2,4-Д. А также большим

периодом полураспада в природных условиях. Используется при производстве гербицидов ПДК, 0.0001 мг/л (в природной воде), 0,002 мг/л (питьевая вода) [11].

Выбор 2,4-ДХФ, был обусловлен тем, что 2,4-ДХФ является первым метаболитом в цепочке деградации 2,4-Д. Таким образом, использование в работе 2,4-ДХФ способствует более полному исследованию влияния различных источников излучения на характер разрушения 2,4-Д и его фотопродуктов.

Среди основных продуктов фотодеградации 2,4-Д, помимо 2,4-ДХФ, наблюдались такие соединения как 2-хлорфенол (2ХФ), 4-хлорфенол (4ХФ), гидрохинон (ГХ), бензохинон (БХ). 2,4-ДХФ (99%), 2-ХФ (99%), 4-ХФ (99%), ГХ (99%), БХ (99%) фирмы «Sigma-Aldrich Co».

Все эксперименты проводились в одинаковых условиях: $t_{\text{комн}} = 23-25^{\circ}\text{C}$. Водные растворы 2,4-Д готовили путем растворения сухой навески. Для полного растворения 2,4-Д в дистиллированной воде использовали ультразвуковую мешалку при 50°C в течение 30 минут. Водные растворы 2,4-ДХФ, 2-ХФ, 4-ХФ, БХ, ГХ готовили аналогичным образом.

2.2 Выбор источников УФ-излучения

В качестве источников излучения для фотохимических исследований были использованы: 1) эксиплексная лампа на рабочих молекулах KrCl $\lambda_{\text{изл}} \sim 222$ нм; XeBr $\lambda_{\text{изл}} \sim 283$ нм, с параметрами $\Delta\lambda = 5-10$ нм, $W_{\text{пик}} = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс [76-78]. 2) эксимерная лампа на рабочих молекулах Xe_2 , $\lambda_{\text{изл}} \sim 172$ нм, $\Delta\lambda = 15-17$ нм, $W_{\text{пик}} = 17$ мВт/см², $f = 40-80$ кГц, длительность импульса 250-300 мкс [50].

Выбор данных источников излучения обусловлен тем, что более 80% от общей мощности излучения эксилампы сосредоточено в относительно узкой спектральной полосе соответствующей молекулы. Из спектра

поглощения 2,4-Д (рис. 2.1) можно видеть два характерных пика поглощения: на 222 нм и 283 нм. Таким образом, выбор источников излучения обусловлен еще и тем, что излучение с $\lambda_{\text{изл}} = 222$ нм поглощается высоколежащими электронно-возбужденными состояниями исследуемой молекулы. Из этих состояний за счет фотофизических процессов, протекающих в молекуле, возможно заселение фотодиссоциативных состояний, которые участвуют в реакции фоторазрыва связей О-Н, О-С и С-Cl. Следствием этого является увеличение эффективности фотопревращений молекул. При облучении длиной волны $\lambda_{\text{изл}} = 283$ нм возможно прямое заселение фотодиссоциативного состояния, участвующего в реакции фоторазрыва связи С-Cl. Выбор Хе₂ эксилампы обусловлен тем, что УФ-излучение 172 нм поглощается, главным образом, водой, что приводит к образованию гидроксил радикалов •ОН с высоким квантовым выходом (0.42). Этот процесс обладает преимуществом, так как для образования гидроксильного радикала не требуется дополнительный окислитель (например Н₂О₂, О₃ и др.) или катализатор [51].

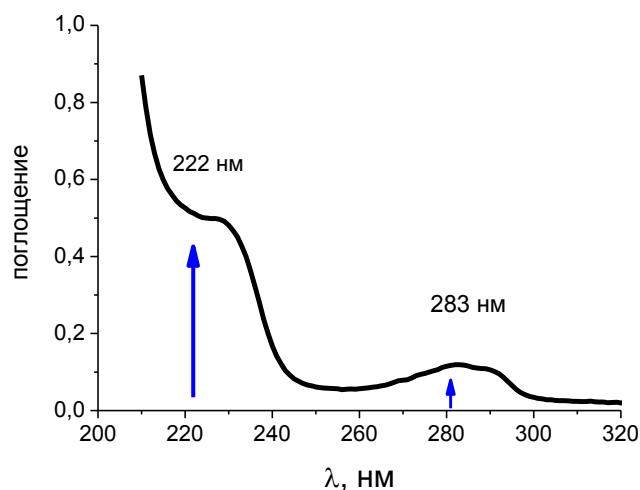


Рисунок 2.1 – Спектр поглощения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

Колба лампы выполнена из кварцевой трубки диаметром от 2 до 6 см и длиной до 50 см. Пропускание кварца составляет 75% на длине волны 200

нм. Потребляемая мощность источника не превышает 120 Вт. При этом типичные токи через эксилампу могут достигать 50 мА, а амплитуды импульсов напряжения не превышают 7 кВ. Данные лампы обеспечивают сроки службы рабочих смесей не менее 1000 часов в режиме без воздушного принудительного охлаждения устройства или при плотности мощности излучения десятки мВт/см².

Таким образом, используя данные источники излучения можно совместить и сравнить процессы прямого фотолиза и процессы AOPs, также совместить фотохимические и биологические методы деградации органических загрязнителей.

2.3 Фотолиз в стационарных условиях

В случае фотолиза в стационарных условиях водные растворы 2,4-Д и 2,4-ДХФ облучали в стеклянном стакане при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки, как видно на рисунке 2.2. В качестве источников УФ-излучения использовались КгСl (222 нм) и ХеВr (283 нм) эксилампы. Интервал облучения составлял от 0 до 120 мин. Расстояние от эксиламп до облучаемого раствора составляло 5÷10 см. Данная установка использовалась в работе [79]. В процессе облучения контролировалось содержание исходного 2,4-Д, хлорид-иона, соединений хиноновых структур. Определялась токсичность полученных водных растворов после УФ-облучения.

Для изучения последовательной фото-биodeградации 2,4-Д проводили анализ на БПК₅. Для этого облученные в течение различного времени растворы, в том числе и необлученные разводили в отдельных колбах минеральным фоном (по 1 г/л KNO₃, NaCl, K₂HPO₄ и 0,2 г/л MgSO₄) в соотношении 1:100, то есть степень разведения $P = 0,01$. В качестве инокулята использовали активный ил (АИ) и добавляли в количестве 1 мл в

каждую колбу. Затем измеряли растворенный кислород (РК) PK_0 и PK_5 (расчет приведен в разделе 2.5.8.1). Затем рассчитывали значение биологического потребления кислорода (БПК₅) по уравнению 2.1.

$$БПК_5 = \frac{PK_0 - PK_5}{P} \quad (2.1)$$

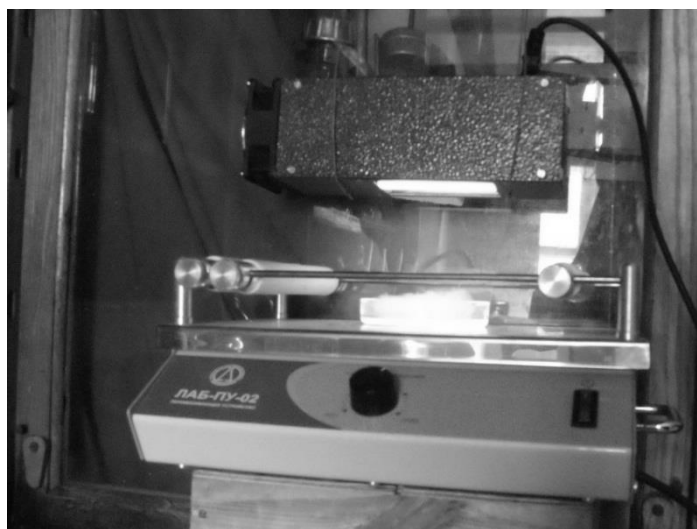


Рисунок 2.2 – Фотолиз в стационарных условиях

2.4 Малогабаритный проточный фотореактор

Использование источников излучения в стационарных условиях выявило ряд недостатков [80-82]. Для повышения эффективности деградации был использован лабораторный проточный фотореактор. Схема проточного малогабаритного фотореактора представлена на рисунке 2.3. Данный реактор удобен и прост в эксплуатации и может быть использован для учебных целей, а также в длительных экспериментах для изучения механизмов воздействия УФ-излучения различной длины волны и мощности на органические устойчивые токсичные соединения.

Зона фотореактора состоит из кварцевой трубки, помещенной в эксилампу. Диаметр кварцевой трубки 2 см, длина эффективной зоны

облучения составляла примерно 26 см, таким образом, объем активной зоны фотореактора равен $81,6 \text{ см}^3$. Общий объем фотореактора около 1000 см^3 . Объем исследуемого образца варьировался от 250 см^3 до 500 см^3 .

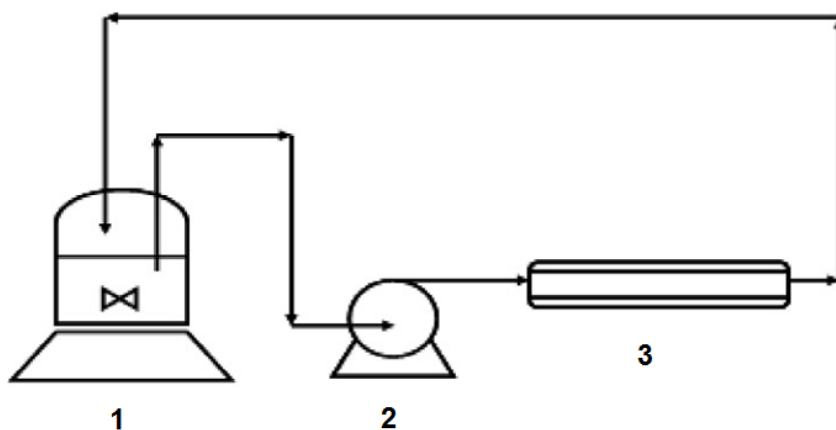


Рисунок 2.3 – Схема фотореактора. 1 – стакан с исследуемым раствором; 2 – перистальтический насос; 3 – зона фотореактора [84]

На рисунке 2.4 изображен рабочий фотореактор на основе KrCl эксилампы используемый в работе [83,84]. Данный фотореактор был использован с KrCl и Xe₂ эксилампами.



Рисунок 2.4 – Малогабаритный проточный фотореактор на основе KrCl эксилампы

В сериях экспериментов с перекисью водорода, необходимое количество перекиси было добавлено в раствор до начала облучения. Время облучения для всех растворов составляло 120 мин. Периодически из реактора (стакан с раствором) брались пробы для анализа объемом 1 см³. Все эксперименты дублировались.

В серии экспериментов с реактивом Фентона, для контроля концентрации 2,4-Д, к отобранной пробе добавляли раствор каталазы, который реагировал с перекисью и останавливал цепную реакцию.

2.5 Техника эксперимента. Аналитические методики

2.5.1 Хроматографический анализ

Для определения концентрации 2,4-Д после УФ-облучения и определения качественного и количественного состава фотопродуктов пробы предварительно подкисляли HCl до pH=1, экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракты упаривали в токе воздуха до объема 0,5 мл. Затем хромато-масс-спектрометрический анализ образцов проводили на приборе «Finnigan», модель Trace DSQ (фирма «Thermo Electron Chromatography and Mass Spectrometry Division», США). Условия определения: колонка Trace TR-5MS, температура 100°C (5 мин), нагрев со скоростью 10°C/мин до 180°C (5 мин), нагрев со скоростью 100°C/мин до 300°C (1 мин), газ-носитель гелий.

ВЭЖХ (высоко-эффективная жидкостная хроматография) анализ проводили на приборе “Waters” со спектрофотометрическим детектором на диодной матрице. Хроматографическое разделение осуществляли на колонке -C18, 5 мкм, 4,6мм x 25 см. Состав подвижной фазы метанол – 70%, серная кислота 4мМ – 30%. Скорость фазы 1 мл/мин. УФ-поглощение смотрели от 220 нм до 380 нм.

ВЭЖХ анализ проводился на базе химико-технологического факультета университета Мурсии (Испания) под руководством профессора

Хосе Луис Гомес Карраско (Dr. Jose Luis Gomez Carrasco, Professor of the Chemical Engineering department of the University of Murcia).

2.5.2 УФ-спектроскопия

Спектры поглощения регистрировали при помощи спектрофотометра CM2203 («Solar») в течение всего времени облучения. Параметры записи спектра поглощения: ширина щели – автоматически; интервал регистрации спектра от 180 до 500 нм; длина кюветы составляла 10 мм. Полученные спектры обрабатывали при помощи программного обеспечения «Origin Lab».

2.5.3 Определение химического потребления кислорода

Химическое потребление кислорода – Chemical oxygen demand» (COD) это количество кислорода, израсходованное на окисление содержащихся в воде веществ бихроматом калия, перманганатом калия или другими окислителями. Мешающее влияние при определении ХПК оказывают, в первую очередь, хлорид-ионы, как правило, содержащиеся в природных и, особенно, в сточных водах. Хлориды окисляются в условиях анализа до элементарного хлора, поэтому при содержании в пробе в концентрации выше 300 мг/л их влияние устраняется (или минимизируется) путем добавления сульфата ртути (II) в количестве 22,2 мг HgSO_4 на 1 мг Cl^- . Образующийся малодиссоциированный хлорид ртути (II) устойчив в присутствии большой концентрации серной кислоты и бихромата [85].

Химическое потребление кислорода определяли на приборе «Hanna» COD Reactor (HI 938800) и фотометр (HI 83099) (рис. 2.5).



Рисунок 2.5 – Определение ХПК. (слева) Реактор для проб, (справа) колориметрическое определение содержания ХПК в полученных пробах

2.5.4 Определение содержания хлорид-иона в воде титрованием азотнокислой ртути в присутствии индикатора дифенилкарбазона

Согласно [86] хлориды определяют в кислой среде раствором азотнокислой ртути в присутствии дифенилкарбазона, ион двухвалентной ртути образует с хлорид-ионом растворимый, но малодиссоциирующий хлорид ртути II.



В конце титрования избыточные ионы ртути с дифенилкарбазоном образуют окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Изменение окраски в эквивалентной точке выражено четко, в связи с этим концентрация титрования определяется с большой точностью. Точность метода 0,5 мг/л.

Титруют пробу воды 0,014 н $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в выше описанных условиях до появления слабо фиолетового окрашивания воды. Рассчитывают содержание хлорид-иона по уравнению 2.3:

$$C, \text{мг/л} = \frac{V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} K}{100} * 35,5 * 1000 = V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} * 5 * K \quad (2.3)$$

где $V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – объем раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, пошедший на титрование, мл;

$N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – нормальность раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, г-экв/л;

35,5 – молекулярная масса атома Cl;

K – коэффициент, приводящий используемый титрант $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ к нормальности 0,014;

100 – объем анализируемой пробы;

1000 – пересчетный коэффициент из граммов в миллиграммы.

2.5.5 Определение суммарного содержания хинонов

В нейтральной и кислой средах хиноны вступают в реакцию с бензолсульфиновой кислотой с образованием диоксидиарилсульфонов, спектры которых в УФ-области значительно отличаются от спектров исходных соединений. Продукты реакции различных хинонов с применяемым реактивом имеют максимум светопоглощения при различных длинах волн, однако при $\lambda=320$ нм отклонения невелики. Исследуемую воду подкисляют 1-2 каплями концентрированной соляной кислоты, доводят pH примерно до 2. Затем отбирают в пробирку 5 мл, приливают 5 мл 0,01 М раствора бензолсульфиновой кислоты и через 20 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda=320$ нм в кювете с толщиной слоя 1 см по отношению к холостому раствору (смеси 5 мл раствора бензолсульфиновой кислоты и 5 мл воды). Содержание хинона находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 0; 0,2; 0,5; 1,0; ...; 5,0 мл стандартного раствора 1,4-бензохинона, разбавляют каждый раствор до 5 мл и продолжают, как при анализе проб [87].

2.5.6 Общий органический углерод

Для определения степени минерализации гербицида после УФ-обработки проводили анализ на общий органический углерод. Общий органический углерод (Total organic carbon, TOC) – углерод, присутствующий в воде в виде органических соединений в растворенном и нерастворенном состоянии. Сущность метода заключается в окислении соединений углерода, находящихся в пробе воды, при температуре от 550°C до 1000°C в присутствии кислорода или кислородсодержащего газа и катализатора до диоксид углерода (IV) и с последующим определением общего органического углерода с использованием инфракрасного излучения. Анализ на общий органический углерод проводили согласно [88] методом высокотемпературного каталитического окисления (ВТКО) на TOC-анализаторе «Shimadzu TOC-V».

Эксперимент проводился на базе УНПЦ «Вода» ИГНД ТПУ.

2.5.7 Оценка токсичности фотопродуктов

Оценка токсичности продуктов фототрансформации 2,4-Д оценивали с помощью биолюминесцентного биотеста Микробиосенсор–677Ф на основе лиофильно высушенных люминесцентных бактерий «*Photobacterium phosphoreum*», производимого в Институте Биофизики СО РАН (г.Красноярск, Россия). Биолюминесцентные измерения выполняли на флюориметре Cary Eclipse (Varian, Австралия). Интенсивность биолюминесценции в контрольном опыте сравнивали с интенсивностью биолюминесценции в присутствии 2,4-Д при концентрации $C = 2 \cdot 10^{-3}$ М. Токсичность растворов оценивали величиной биолюминесцентного индекса $БИ = I/I_0$, где I_0 – интенсивность биолюминесценции бактерий в водном растворе NaCl (3 %), I – интенсивность биолюминесценции бактерий в растворе в присутствии токсиканта. В мировой практике принято считать

среду нетоксичной при $БИ=1\div 1,3$ (нет тушения или слабое разгорание), слабой токсичности при $БИ > 0,7$, средней токсичности при $БИ > 0,5$ и экстремально токсичной при $БИ < 0,3$ [89].

2.5.7.1 Проведение анализа на токсичность

1. Для активизирования бактерий необходимо пузырек с бактериями залить 2 мл NaCl 1,5 % и оставить при комнатной температуре на 20-30 минут.

2. Контрольный образец – NaCl 3 % + бактерии. Для измерения биолюминесценции в кювету добавляют 4,5 мл NaCl и 50 мкл бактерий. Постоянно перемешивать для равномерного распределения бактерий в кювете.

3. Исследуемый образец – 2,4-Д ($C=2\cdot 10^{-3}$ М) + бактерии. Для измерения биолюминесценции в кювету добавляют 4,5 мл 2,4-Д и 50 мкл бактерий.

4. Для каждого исследуемого образца необходимо каждый раз измерять контрольный образец.

2.5.8 Биохимическое потребление кислорода

Для изучения устойчивости фотопродуктов к дальнейшему биоразложению, полученных в результате УФ-облучения водных растворов 2,4-Д, проводили анализ на биохимическое потребление кислорода. В качестве инокулята использовали активный ил (АИ). АИ – это осадок, образующийся при очистке сточных вод в аэротанке. Активный ил создается из взвешенных в сточной жидкости частиц, не задержанных первичным отстойником, и адсорбируемых коллоидных веществ с размножающимися на них микроорганизмами [17]. Активный ил играет основную роль в процессах

деградации различных органических веществ, в том числе фенольных соединений, ПАУ, гербицидов и пестицидов, и очистки сточных вод. Активный ил образуется в очистных установках как продукт жизнедеятельности аэробных бактерий, поступающих первоначально с фекальными стоками и воздухом, и не требует со стороны пользователя каких-либо действий по запуску культуры бактерий. В установках абсолютно нет анаэробных процессов, и даже подводящая канализация вентилируется отработанным воздухом, а присутствующий кислород и аэробная биомасса препятствуют развитию болезнетворных бактерий и паразитов.

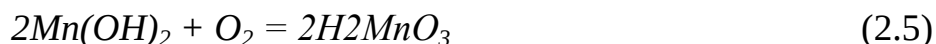
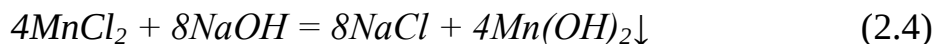
В естественных условиях находящиеся в воде органические вещества разрушаются бактериями, претерпевая аэробное биохимическое окисление с образованием двуокиси углерода. При этом на окисление потребляется растворенный в воде кислород. То есть, уменьшение концентрации растворенного кислорода (РК) косвенно является мерой содержания в воде органических веществ [4]. Соответствующий показатель качества воды, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ, называется биохимическим потреблением кислорода (БПК).

Определение БПК₅ основано на измерении концентрации РК в пробе воды непосредственно после отбора, а также после инкубации пробы (после 5 суток). Инкубацию пробы проводят без доступа воздуха в темноте в кислородной склянке (т.е. в той же посуде, где определяется значение РК) в течение времени, необходимого для протекания реакции биохимического окисления. Так как скорость биохимической реакции зависит от температуры, инкубацию проводят в режиме постоянной температуры $20 \pm 1^\circ\text{C}$, причем от точности поддержания значения температуры зависит точность выполнения анализа на БПК. Величина разбавления определялась из показателей ХПК и составила 0,01 [90]. БПК – количество кислорода в миллиграммах, требуемое для окисления находящихся в 1 л воды органических веществ в аэробных условиях, без доступа света, при 20°C , за

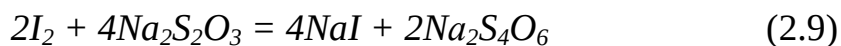
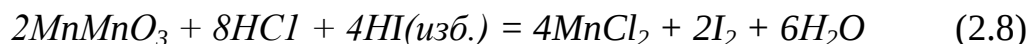
определенный период в результате протекающих в воде биохимических процессов.

2.5.8.1 Определение растворенного кислорода

Титрометрический метод определения массовой концентрации растворенного кислорода по Винклеру основан на его реакции с гидроксидом марганца (II) в щелочной среде. Последний количественно связывает кислород, переходя при этом в соединение марганца (IV), по уравнениям 2.4-2.6:



При подкислении пробы в присутствии избытка иодида калия образуется йод, количество которого эквивалентно содержанию растворенного кислорода и определяется титрованием раствором тиосульфата натрия (2.7-2.9):



2.5.8.2 Проведение анализа на содержание растворенного кислорода

1. Сразу после заполнения колбы водой фиксируют растворенный кислород, для чего в колбу с пробой воды вводят отдельными пипетками 1-2 см³ раствора хлорида марганца и 1-2 см³ щелочного раствора иодида калия (при вместимости склянки до 150 см³ и более 150 см³, соответственно).

Пипетку погружают каждый раз до половины склянки и по мере выливания раствора поднимают вверх. Затем быстро закрывают колбу стеклянной пробкой так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивают до равномерного распределения осадка в воде.

2. Колбы с зафиксированными пробами помещают в темное место для отстаивания (не менее 10 мин и не более 24 час).

3. После того, как осадок будет занимать менее половины высоты колбы, к пробе приливают 5 см³ или 10 см³ (в зависимости от вместимости колбы) раствора НС1, погружая при этом пипетку до осадка и медленно поднимая ее вверх по мере опорожнения. Колбу закрывают плотно пробкой и содержимое тщательно перемешивают.

4. Содержимое колбы количественно переносят в колбу для титрования, измеряя при этом объем жидкости, прибавляют 1 см³ раствора крахмала и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

5. Содержание растворенного в воде кислорода (мг/дм³) находят по уравнению 2.10:

$$PK = \frac{8,0 * C_T * V_T * 1000}{V - V_1} \quad (2.10)$$

где PK – содержание растворенного кислорода в пробе воды;

C_T – молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия;

V_T – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование;

V – вместимость кислородной склянки;

V_1 – суммарный объем растворов хлорида марганца и иодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворенного кислорода.

3 ФОТОДЕГРАДАЦИЯ 2,4-Д ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭКСИЛАМП

3.1 Спектры поглощения 2,4-Д

Как известно, спектры поглощения являются важной характеристикой молекулы. Таким образом, исследуя спектры поглощения этих соединений до и после УФ-облучения, можно получить важную информацию о структурных изменениях в молекуле, относительное понижение ее концентрации и т.д. По спектрам поглощения можно судить об относительной эффективности облучения растворов.

3.2 Исследование эффективности облучения в стационарных условиях

По данным хромато-масс-спектрометрического анализа фотолиз растворов 2,4-Д в течение 120 мин под действием KrCl эксилампы сопровождался снижением концентрации гербицида от $2 \cdot 10^{-3}$ М до $0,8 \cdot 10^{-3}$ М; после облучения XeBr эксилампой – до $0,6 \cdot 10^{-3}$ М. На рисунках 3.1-3.2 процесс деградации 2,4-Д сопровождался процессом дехлорирования, причем в случае KrCl этот процесс происходил более интенсивно. Также более интенсивно происходил и процесс образования соединений хиноновых структур под действием KrCl-эксилампы. Таким образом облучение 222 нм способствовало более полному удалению 2,4-Д и дальнейшему преобразованию фотопродуктов, что также подтверждают исследования на общий органический углерод (рис. 3.3). Согласно данным анализа содержание общего органического углерода после 120 мин облучения значительно не изменялось. Это свидетельствует о том, что за указанный период времени облучения происходит трансформация 2,4-Д до различных фотопродуктов, но не минерализация исходного токсиканта до CO_2 .

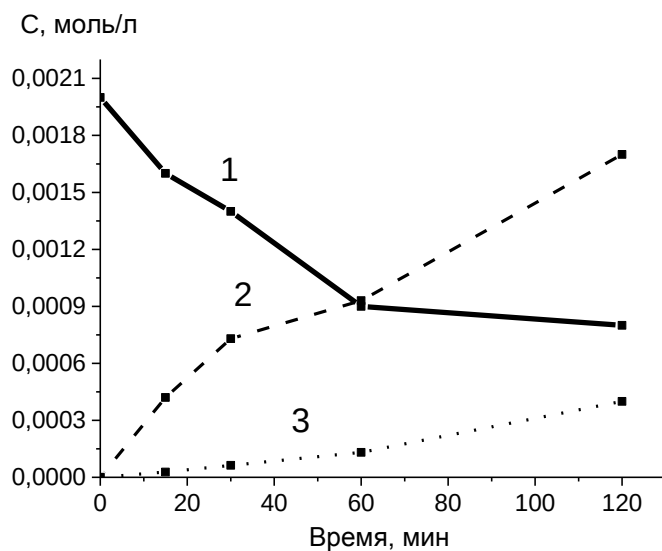


Рисунок 3.1 – Фотолиз 2,4-Д (1), образование хлорид-иона (2), образование хинонов (3) под действием KrCl эксилампы [79]

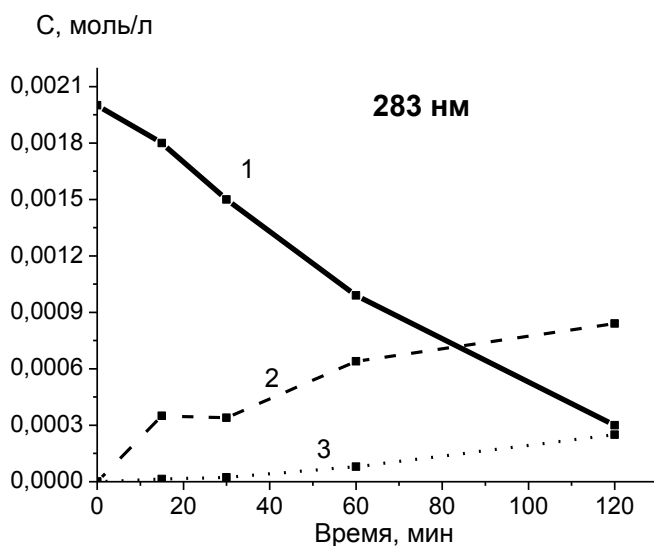


Рисунок 3.2 – Фотолиз 2,4-Д (1), образование хлорид-иона (2), образование хинонов (3) под действием XeBr эксилампы [79]

В таблице 3.1 сведены результаты фотолиза водных растворов 2,4-Д, сопровождающегося процессами дехлорирования и образования соединений хиноновых структур.

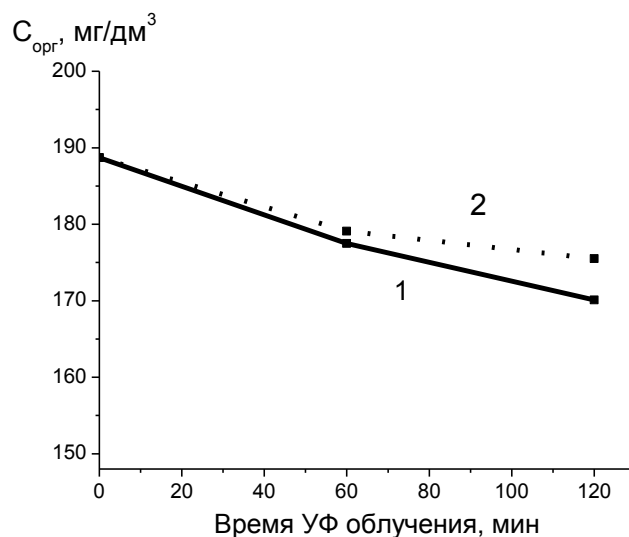


Рисунок 3.3 – Анализ водных растворов 2,4-Д на общий органический углерод после УФ-облучения (1) KrCl, (2) XeBr-эксилампы

Таблица 3.1 – Изменение содержания 2,4-Д, хлорид-иона и суммарного содержания соединений хиноновых структур в водных растворах 2,4-Д ($2 \cdot 10^{-3}$ М) при воздействии УФ-излучением

№	УФ-воздействие	Время воздействия, мин	Концентрация, моль/л		
			субстрат ($\pm 0,0001$)	хлорид-ион ($\pm 0,00001$)	Хиноны ($\pm 1 \cdot 10^{-6}$)
1	KrCl (222 нм)	0	0,0020	0	0
2		15	0,0016	0,00042	$2,75 \cdot 10^{-5}$
3		30	0,0014	0,00073	$6,3 \cdot 10^{-5}$
4		60	0,0009	0,00093	$13,1 \cdot 10^{-5}$
5		120	0,0008	0,00170	$40,1 \cdot 10^{-5}$
6	XeBr (283 нм)	0	0,0020	0	0
7		15	0,0018	0,00035	$1,4 \cdot 10^{-5}$
8		30	0,0015	0,00034	$2,3 \cdot 10^{-5}$
9		60	0,0010	0,00064	$8,2 \cdot 10^{-5}$
10		120	0,0006	0,00084	$25,3 \cdot 10^{-5}$

По результатам вышесказанного можно сделать несколько выводов:

1. При облучении УФ-излучением эксиламп водных растворов 2,4-Д в стационарных условиях не было зафиксировано минимального концентрационного плато исходного соединения.
2. В результате облучения обеими лампами в растворе увеличивалась концентрация соединений хиноновых структур и хлорид-иона.
3. При облучении KrCl происходит более глубокая деградация 2,4-Д, несмотря на то, что концентрация в случае KrCl падала менее заметно в отличие от XeBr эксилампы. Это можно объяснить тем, что излучение KrCl действует более эффективно на образующиеся фотопродукты.
4. Степень минерализации практически не изменяется в течение облучения, что говорит о том, что исходные соединения переходят в другие органические структуры.

3.3 Исследование токсичности фотопродуктов

Для определения возможности совмещения фотохимических и биологических методов обработки загрязненных вод проведем оценку токсичности полученных растворов после облучения. Токсичность могут вызывать, как и образовавшиеся в процессе облучения фотопродукты, так и сильная окислительная среда.

Оценка токсичности 2,4-Д и продуктов фотолиза после облучения KrCl и XeBr-эксилампами показала, что действие обоих эксиламп увеличивало первоначальный биолюминесцентный индекс, тем самым снижая токсичность (табл. 3.2).

Авторы [81] исследовали деградацию МСРА на аналогичном фотореакторе с использованием KrCl эксилампы. Было выявлено, что pH в течение облучения уменьшалась от 5,87 до 3,51. Это говорит о том, что в течение облучения в растворе образуются соединения, увеличивающие кислотность раствора, например соляная кислота.

Таблица 3.2 – Соотношение различных параметров водных растворов 2,4-Д ($2 \cdot 10^{-3}$ М) до и после облучения [79]

Эксиламп	Время облучения, мин	Биолюминесцентный индекс $БИ=I/I_0$	$C_{орг}$, мг/см ³	БПК ₅ /ХПК
-	-	0,58	187	0,1
KrCl	60	0,73	179	0,2
	120	0,69	170	0,15
XeBr	60	0,98	182	0,11
	120	0,87	175	0,14

3.4 Последовательная фото-биodeградация 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

В современных технологиях очистки воды от различных токсикантов все чаще применяется комбинирование различных физико-химических (друг с другом) или физико-химических и биологических методов утилизации загрязняющих веществ. В последнем случае важным этапом является оценка биodeградеability растворов загрязняющих веществ после физико-химической обработки. Стандартным показателем для такой оценки является индекс биodeградеability, определяемый по соотношению биологического и химического потребления кислорода (БПК₅/ХПК). Растворы относят к биodeградеable при величине $БПК_5/ХПК \geq 0,4$ [17].

Проведенные анализы показали, что фототрансформация 2,4-Д сопровождалась снижением величины ХПК (анализ выполнен научным сотрудником ОСП «СФТИ ТГУ» Солодовой Т.А.). Это может быть связано или со снижением концентрации $C_{орг}$ в растворе или с образованием менее стойких к действию окислителя (бихромат калия) соединений. Поскольку содержание общего органического углерода в растворах после УФ-обработки не изменялось, снижение ХПК в данном случае связано с образованием соединений, менее стойких к действию окислителя. Соотношение БПК₅/ХПК

для облученных растворов незначительно возросло по сравнению с необлученным, как видно на рисунке 3.4. Но данные значения были ниже 0,4, то есть УФ-облучение раствора 2,4-Д в течение 120 мин не приводило к увеличению биodeградеabilityности.

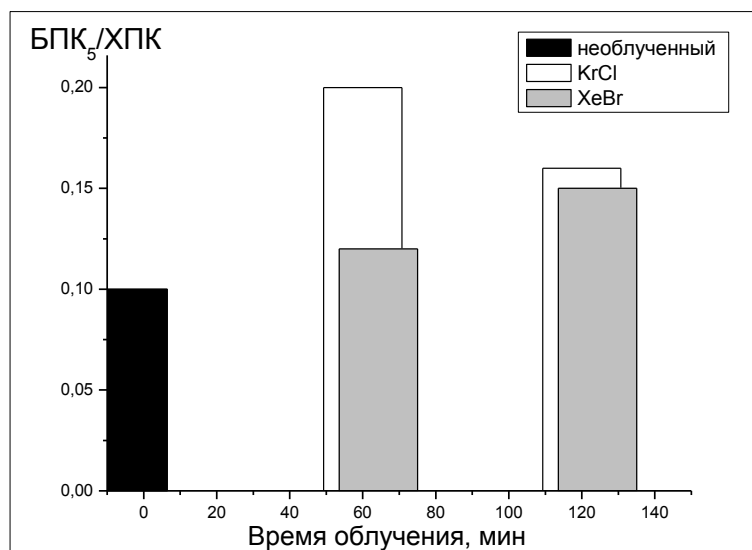


Рисунок 3.4 – Соотношение БПК₅/ХПК водных растворов 2,4-Д до и после фотолиза

Это объясняется несколькими причинами. Во-первых, в течение указанного времени не происходит полной трансформации 2,4-Д. Во-вторых, основным фотопродуктом, накапливающимся в растворе является 2,4-ДХФ, биологическая утилизация которого также требует периода адаптации микроорганизмов-деструкторов. Для увеличения степени биodeградеabilityности растворов 2,4-Д в ходе фотолиза требуется повысить эффективность УФ-излучения.

3.5 Исследование эффективности облучения при использовании фотореактора

3.5.1 Сравнение эффективности применения фотореактора на основе Xe_2 и KrCl эксиламп

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что для дальнейшего снижения концентрации требуется либо увеличение времени облучения, либо увеличение дозы вкаченной энергии. Использование проточного фотореактора для деградации органических соединений имеет ряд особенностей, среди которых значительно большая площадь поверхности возбуждения ($188,2 \text{ см}^2$) по сравнению со стационарным фотолизом ($25,6 \text{ см}^2$), что позволяет, используя те же экспериментальные условия (объем раствора, длина волны излучения), добиться увеличения степени деградации исходного соединения. Использование проточного фотореактора способствует более частому обновлению слоя, находящегося вблизи источника излучения и поглощающего это излучение в соответствии с законом Ламберта-Бугера-Бэра. Использование фотореактора на основе эксиламп успешно было применено для целей удаления фенольных соединений красителей [54,91-95]. Таким образом, рассмотрим возможность их применения для деградации феноксикислотных соединений.

На рисунке 3.5 представлены спектры поглощения 2,4-Д ($5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$). Из спектра поглощения видно, что снижение концентрации фиксируется практически с первых минут облучения.

После УФ-облучения происходит изменение формы и положения полос поглощения. При сравнительном анализе спектров поглощения 2,4-Д следует отметить, что 2,4-Д подвергается деградации и его концентрация уменьшается со временем облучения, так как падает поглощение на $\lambda = 283 \text{ нм}$. Так же наблюдается уменьшение полосы поглощения в области 240-260 нм.

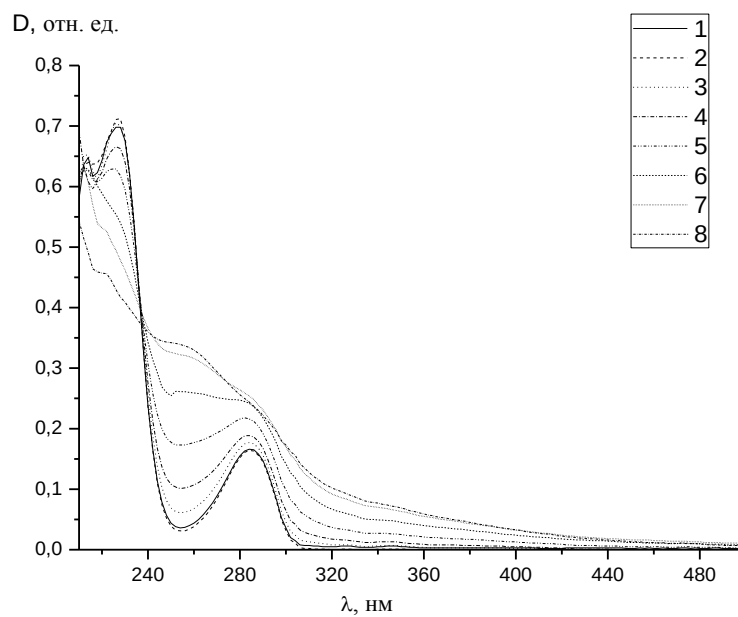


Рисунок 3.5 – Спектры поглощения 2,4-Д ($5 \cdot 10^{-5}$ М) в воде (1), после облучения KrCl (222 нм) 2 мин (2), 4 мин (3), 8 мин (4), 15 мин (5), 30 мин (6), 45 мин (7), 60 мин (8) [83]

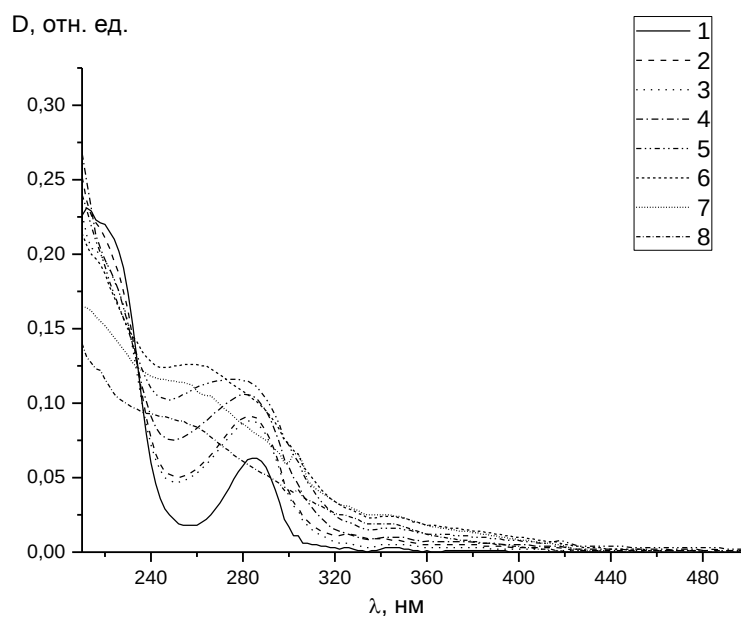


Рисунок 3.6 – Спектры поглощения 2,4-ДХФ ($5 \cdot 10^{-5}$ М) в воде (1), после облучения KrCl (222 нм) 2 мин (2), 4 мин (3), 8 мин (4), 15 мин (5), 30 мин (6), 45 мин (7), 60 мин (8)

Рассмотрим деградацию 2,4-ДХФ под действием КгСl эксилампы при тех же условиях. Можно отметить (рис. 3.6), что 2,4-ДХФ также подвергается деградации с первых минут облучения.

Теперь рассмотрим облучение Хе₂ эксилампой. Как было описано выше, данное излучение поглощается водой, образуя гидроксильные радикалы, способные вступать в реакцию с органическими загрязнителями, практически полностью разрушая их. На рисунках 3.7-3.8 приведены спектры поглощения 2,4-Д и 2,4-ДХФ после облучения Хе₂ (172 нм).

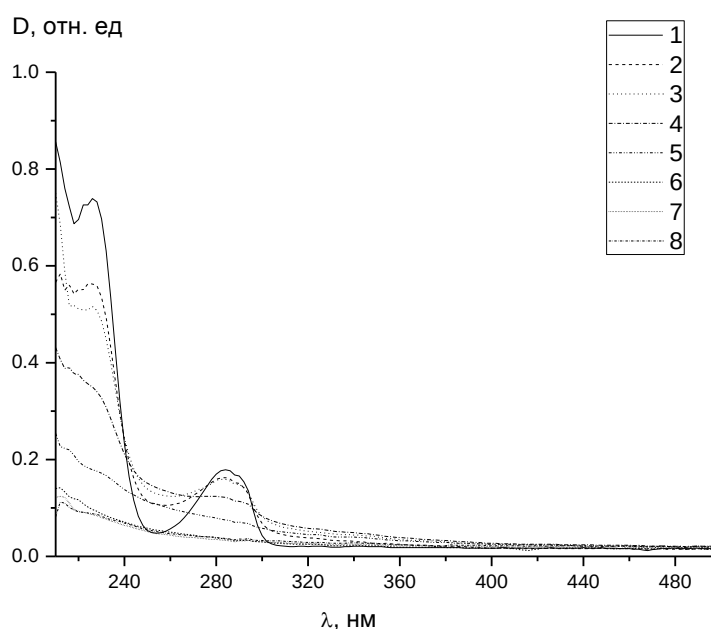


Рисунок 3.7 – Спектры поглощения 2,4-Д ($5 \cdot 10^{-5}$ М) в воде (1), после облучения Хе₂ (172 нм) 2 мин (2), 4 мин (3), 8 мин (4), 15 мин (5), 30 мин (6), 45 мин (7), 60 мин (8) [83]

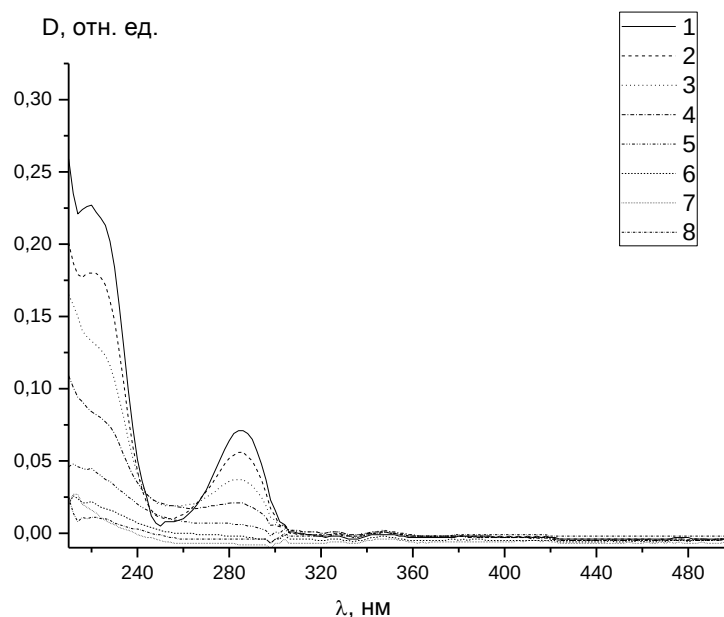


Рисунок 3.8 – Спектры поглощения 2,4-ДХФ ($5 \cdot 10^{-5}$ М) в воде (1), после облучения Хе₂ (222 нм) 2 мин (2), 4 мин (3), 8 мин (4), 15 мин (5), 30 мин (6), 45 мин (7), 60 мин (8)

Для количественной оценки эффективности убыли органических загрязнителей определено отношение интенсивностей (D/D_0) в максимуме полос поглощения 2,4-Д до и после облучения ($D_0 = 222$ нм). Наиболее эффективное снижение концентрации 2,4-Д происходит при действии Хе₂-эксилампы в течение 20 мин (рис. 3.9). По спектрам поглощения и по кинетическим кривым убыли можно сделать вывод о том, что снижение концентрации 2,4-Д произошло в случае КгСl-эксилампы на 10 %, в случае Хе₂ – на 90 %.

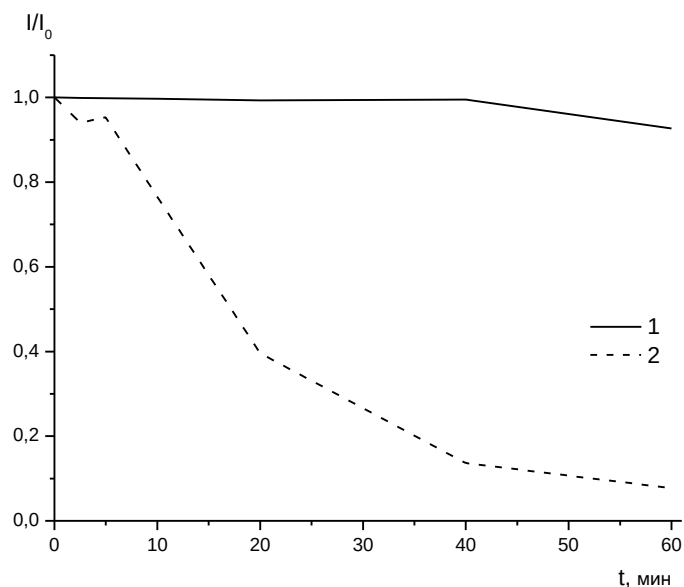


Рисунок. 3.9 – Кинетические кривые убыли 2,4-Д (50 мг/л) в воде при облучении в проточном реакторе излучением KrCl- (1) и Xe₂-эксилампы (2) [83]

Гомолиз воды, как показано в работе [96], происходит только при $\lambda_{\text{изл}} < 190$ нм, поэтому излучение 222 нм (KrCl эксилампа) поглощается прежде всего 2,4-Д. О разном механизме деградации при действии 172 нм (Xe₂) и KrCl (222 нм) также говорят изменения в спектрах поглощения после действия этих ламп (рис. 3.9). Снижение пика поглощения 2,4-Д (222 нм) к 40 мин происходит практически на 80%. Использование Xe₂ эксилампы, сопровождающееся гомолизом воды, создает токсичную для дальнейшей биodeградации среду. Излучение KrCl позволяет проводить деградацию гербицида. Результат использования фотореактора на основе KrCl может быть улучшен путем добавления стехиометрического количества перекиси водорода, необходимого только для окисления 2,4-Д до CO₂, а также путем исследования кинетических характеристик и влияния на них различных факторов.

3.6 Исследование фотопродуктов и порядка реакции деградации 2,4-Д в фотореакторе с KrCl эксилампой

На рисунках 3.10-3.13 представлены спектры поглощения 2,4-Д различной концентрации при облучении УФ-излучением KrCl эксилампы.

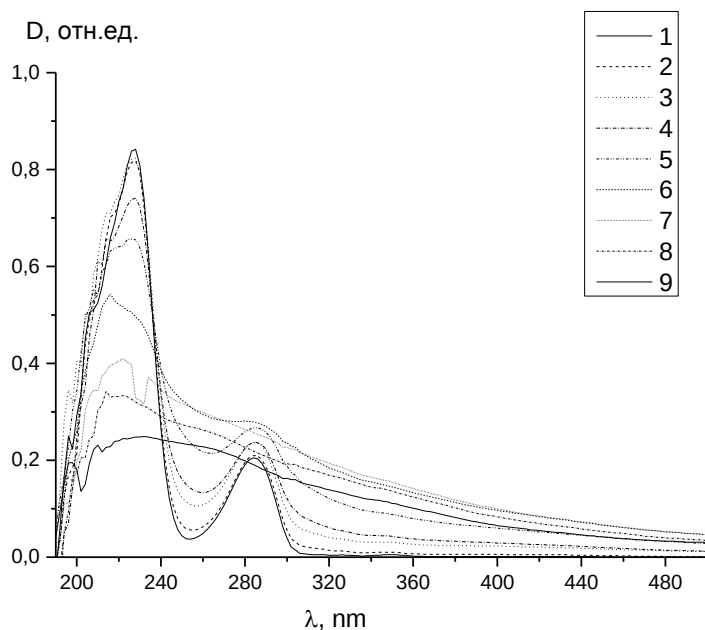


Рисунок 3.10 – Спектры поглощения 2,4-Д (25 мг/л) в воде (1), после облучения в фотореакторе с KrCl (222 нм) 2,5 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4), 20 мин (5), 40 мин (6), 60 мин (7), 90 мин (8), 120 мин (9)

После УФ-облучения происходит изменение формы и положения полос поглощения. При сравнительном анализе спектров поглощения 2,4-Д следует отметить, что деградация 2,4-Д начинается практически с первых минут облучения независимо от начальной концентрации.

При облучении 2,4-Д 25 мг/л (рис. 3.10) в течение 120 мин эксилампой с $\lambda_{\text{изл}} = 222$ нм (KrCl) наблюдается уменьшение оптической плотности в области 230 нм и ее увеличение в области 240-260 и 286 нм. Это говорит об образовании продуктов фототрансформации 2,4-Д. При более длительном облучении наблюдаемые изменения происходили менее интенсивно. Это

свидетельствует о том, что деградация 2,4-Д достигла своего концентрационного плато после 60 мин облучения. Также в системе происходит накопление фотопродуктов, прежде всего 2,4-ДХФ. После 120 мин облучения практически исчезает максимум при 230 нм, а появляется поглощение без явных полос в видимой области. Цвет раствора переходит из прозрачного в мутновато желтый. Это также говорит о накоплении в системе фотопродуктов, имеющих поглощение в видимой области спектра.

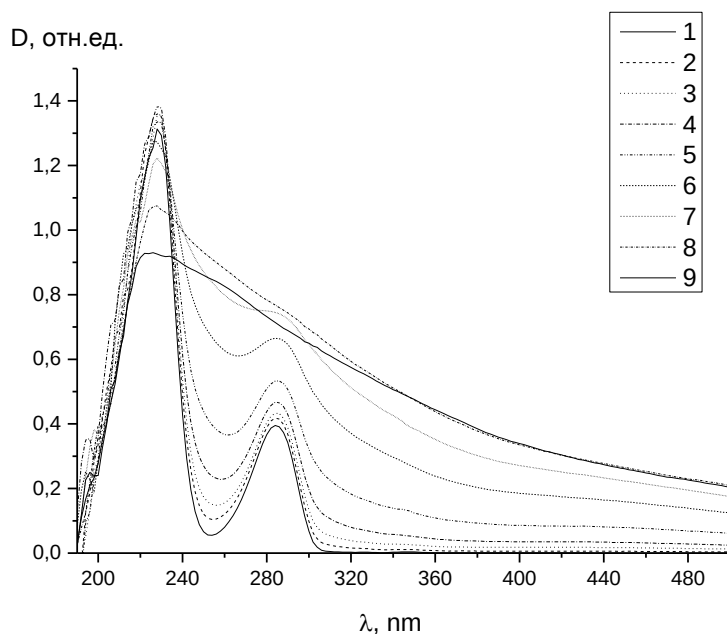


Рисунок 3.11 – Спектры поглощения 2,4-Д (50 мг/л) в воде (1), после облучения в фотореакторе с KrCl (222 нм) 2,5 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4), 20 мин (5), 40 мин (6), 60 мин (7), 90 мин (8), 120 мин (9)

При концентрации 2,4-Д равной 50 мг/л (рис. 3.11) деградация также происходит с первых минут. Наблюдается увеличение интенсивности поглощения в широкой области от 240 нм. Пики поглощения, характерные для 2,4-Д, исчезают после 60 мин облучения KrCl эксилампой.

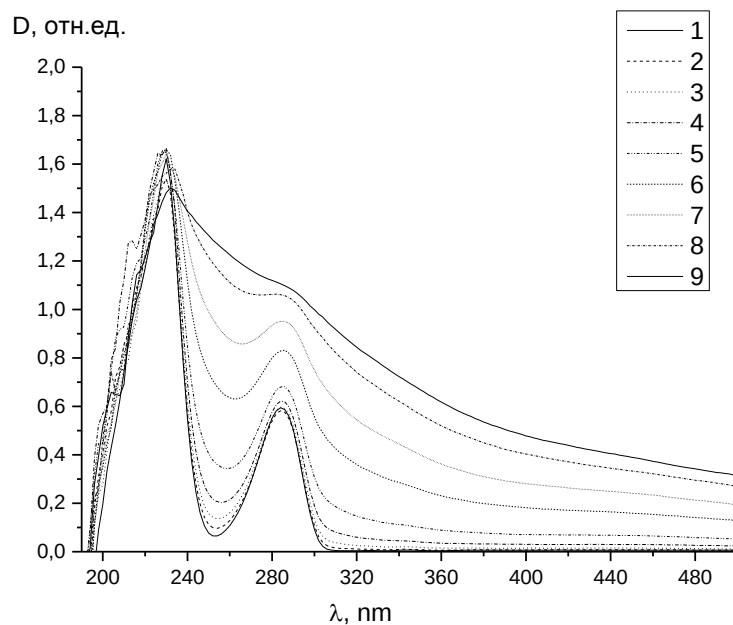


Рисунок 3.12 – Спектры поглощения 2,4-Д (75 мг/л) в воде (1), после облучения в фотореакторе с KrCl (222 нм) 2,5 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4), 20 мин (5), 40 мин (6), 60 мин (7), 90 мин (8), 120 мин (9)

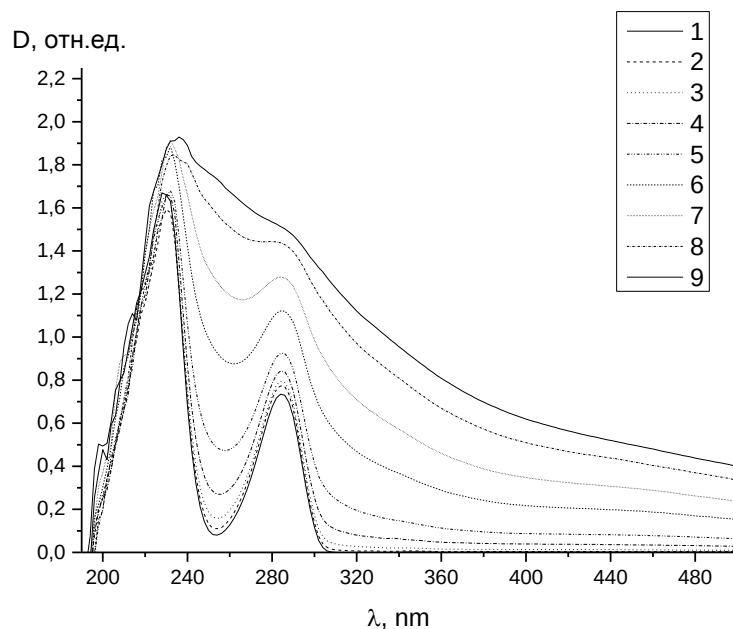


Рисунок 3.13 – Спектры поглощения 2,4-Д (100 мг/л) в воде (1), после облучения в фотореакторе с KrCl (222 нм) 2,5 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4), 20 мин (5), 40 мин (6), 60 мин (7), 90 мин (8), 120 мин (9)

На рис. 3.12-3.13 представлены спектры поглощения для 75 мг/л и 100 мг/л. В системе в течение облучения накапливаются фотопродукты, о чем говорит более интенсивная окраска раствора после облучения.

Полученные растворы были проанализированы на жидкостном хроматографе. На рисунках 3.14-3.17 представлены хроматограммы водного раствора 2,4-Д при различных временных интервалах облучения.

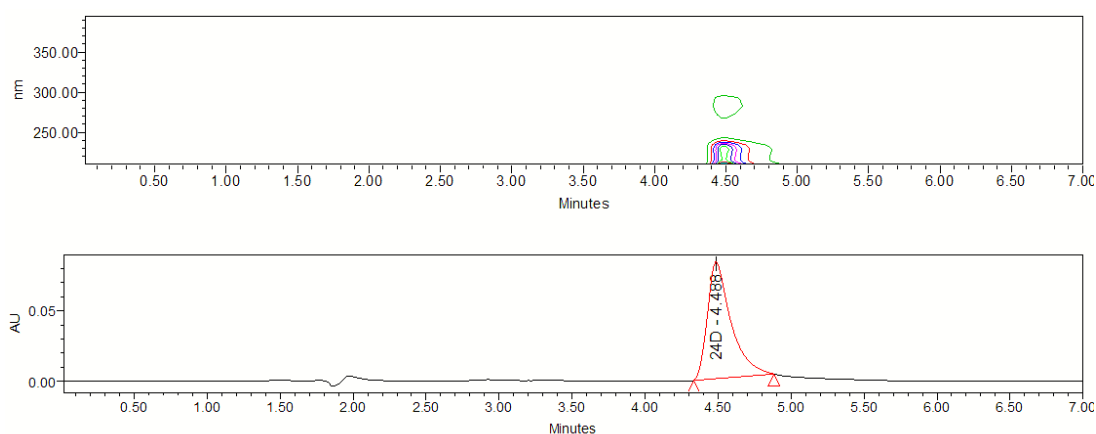


Рисунок 3.14 – Водный раствор 2,4-Д (50 мг/л) необлученный

Как можно заметить на рисунке 3.14, при необлученном растворе у нас наблюдается только пик 2,4-Д.

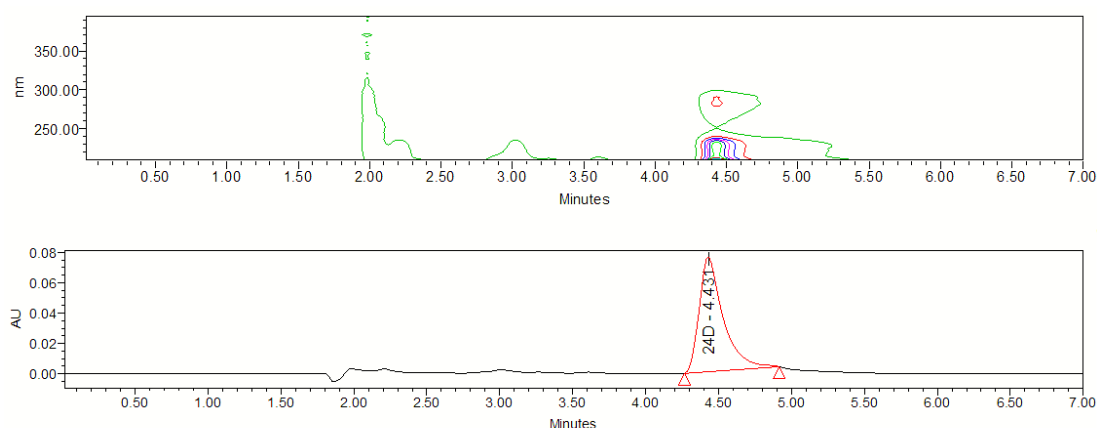


Рисунок 3.15 – Водный раствор 2,4-Д (50 мг/л) после 5 мин облучения

После 5 мин облучения (рис. 3.15) мы наблюдаем снижение площади пика 2,4-Д и фиксируем в системе появление фотопродуктов.

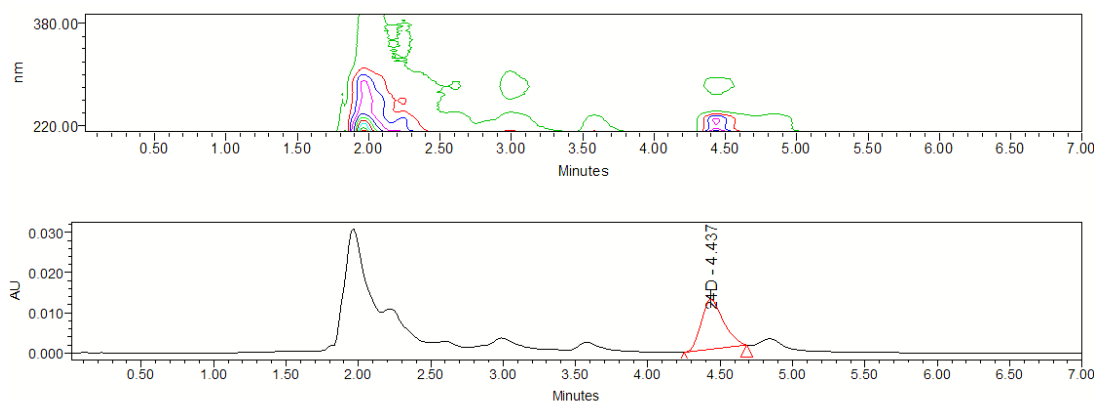


Рисунок 3.16 – Водный раствор 2,4-Д (50 мг/л) после 40 мин облучения

После 40 мин облучения (рис. 3.16) концентрация фотопродуктов в растворе увеличивается, новых фотопродуктов не возникает.

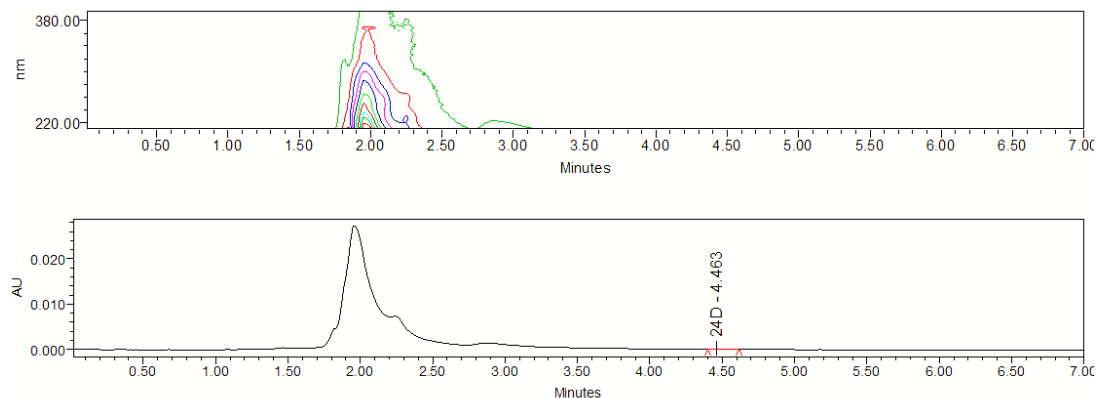


Рисунок 3.17 – Водный раствор 2,4-Д (50 мг/л) после 120 мин облучения

После 120 мин облучения (рис. 3.17) пик 2,4-Д исчезает. Некоторые фотопродукты подвергаются деградации, их концентрация снижается практически до нуля.

Таким образом, по результатам ВЭЖХ были определены времена удерживания фотопродуктов, а также порядок их появления в растворе. Построив градировочные зависимости предполагаемых соединений, были

качественно и количественно определены основные пять фотопродуктов. Предполагаемая схема реакции представлена на рисунке 3.18.

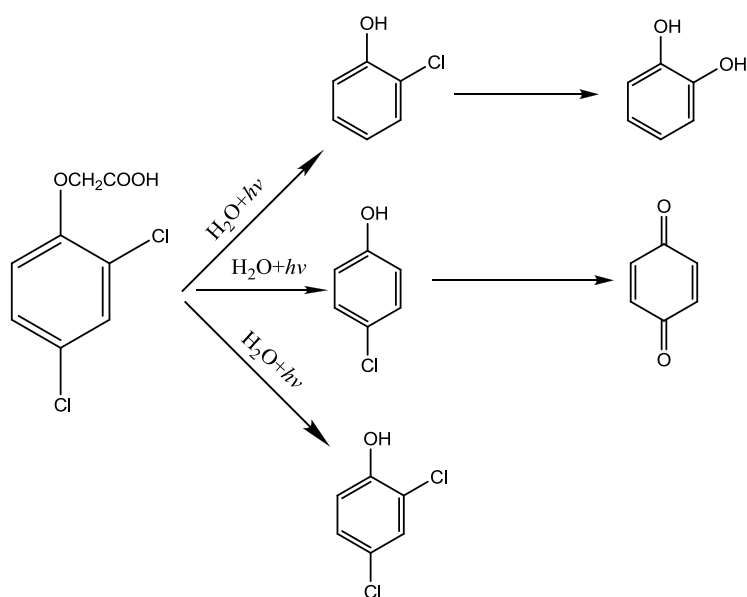


Рисунок 3.18 – Предполагаемая схема реакции фотодеградации 2,4-Д при действии УФ-излучения KrCl эксилампы

Таблица 3.3 – Времена удерживания и длины волн для 2,4-Д и фотопродуктов

Соединение	Время удерживания, мин	Длина волны, нм
Гидрохинон	2,083	290
Бензохинон	2,258	246
2-Хлорфенол	3,036	222
4-Хлорфенол	3,397	222
2,4-Д	4,614	222
2,4-Дихлорфенол	5,060	222

В таблице 3.3 приведены времена удерживания найденных фотопродуктов. В работе [97] было зафиксировано свыше 10 продуктов фотодеградации 2,4-Д методом жидкостной масс-спектрометрии. Метод УФ-ВЭЖХ ограничен по чувствительности ($C_{\text{пред}} = 0,01 \text{ ppm}$).

Для нахождения порядка химической реакции были построены кинетические зависимости текущей концентрации от времени облучения. Ниже представлены зависимости степени деградации (конверсии) от времени облучения.

Степень деградации (конверсии) исходного соединения находится по уравнению 3.1:

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (3.1)$$

где C_0 – начальная концентрация 2,4-Д;

C – текущая концентрация 2,4-Д

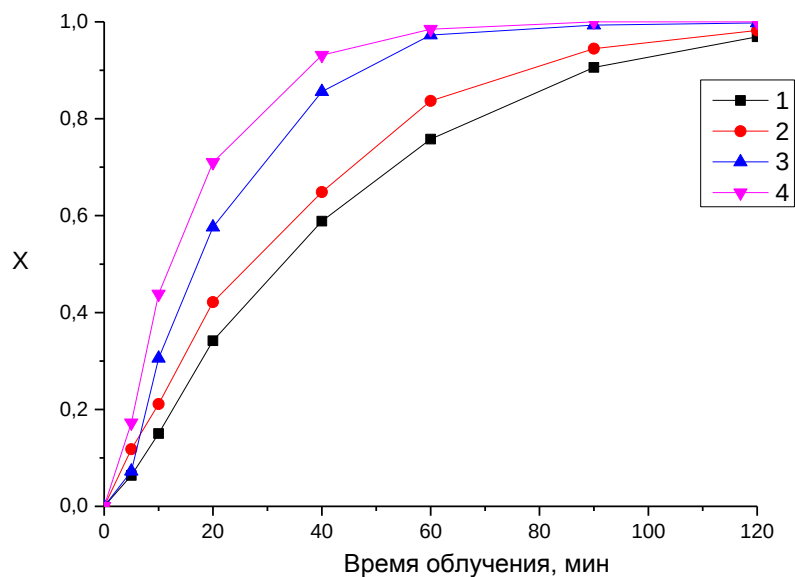


Рисунок 3.19 – Зависимость степени деградации от начальной концентрации 2,4-Д: (1) – 100 мг/л; (2) – 75 мг/л; (3) – 50 мг/л; (4) – 25 мг/л

Из рисунка 3.19 следует, что чем меньше концентрация исходного соединения, тем меньше времени необходимо до полной деградации 2,4-Д в растворе. Для определения порядка реакции полученные зависимости концентрации исходного соединения от времени были обработаны с использованием моделей наиболее часто используемых при описании кинетики фотодегradации органических соединений в условиях прямого фотолиза. Процесс разрушения 2,4-Д может быть вызван, как и прямым фотолизом, так и реакцией взаимодействия с $\bullet\text{ОН}$. Экспериментальные данные были представлены в координатах $\ln(C) - t$ и $1/C - t$. Зависимости псевдо-первого порядка достаточно хорошо описывают кинетику фотодегradации 2,4-Д, о чем свидетельствуют сравнительно высокие коэффициенты корреляции, полученные при обработке кинетических кривых в координатах $\ln(C) - t$. Обработка кинетических кривых фотодегradации моделью псевдо-первого порядка представлена на рисунке 44. Полученные зависимости от различных концентраций (рис. 3.20) имеют различный угловой коэффициент, что подтверждает псевдо-первый порядок реакции.

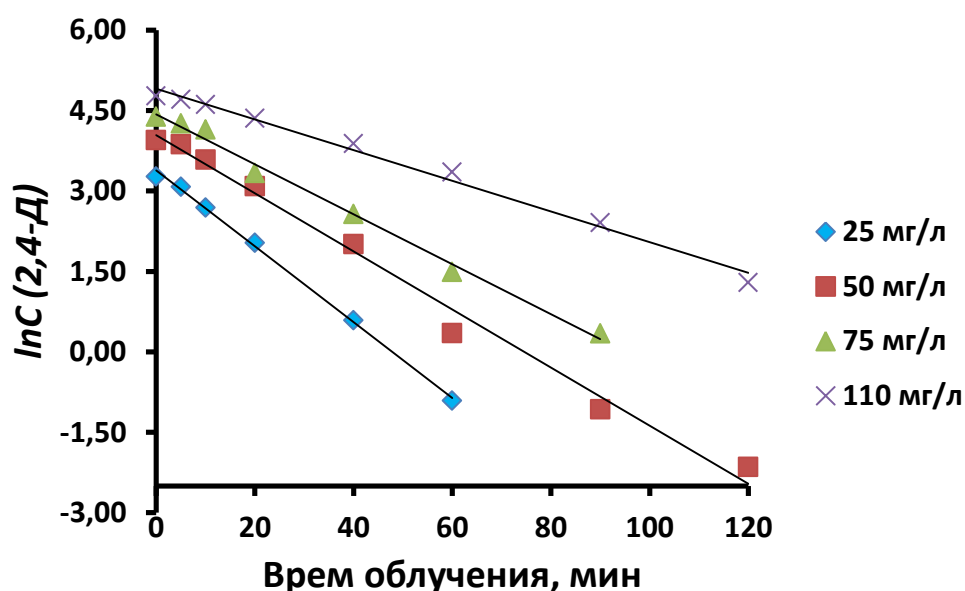


Рисунок 3.20 – Зависимость константы скорости реакции от начальной концентрации 2,4-Д

3.7 Воздействие УФ-излучением KrCl эксилампы с добавками перекиси водорода

На рисунке 3.21 представлены кинетические кривые зависимости степени деградации 2,4-Д 50 мг/л при добавлении перекиси водорода различной концентрации.

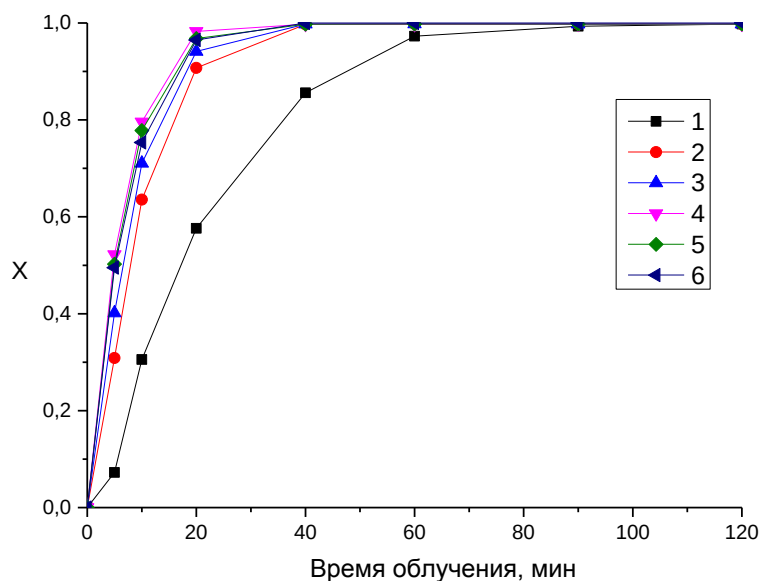
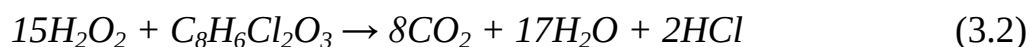


Рисунок 3.21 – Зависимость степени деградации 2,4-Д 50 мг/л от концентрации перекиси: (1) – 25 мг/л; (2) – 50 мг/л; (3) – 75 мг/л; (4) – 100 мг/л; (5) – 125 мг/л; (6) – 150 мг/л

Как можно заметить, в присутствии перекиси водорода скорость деградации 2,4-Д увеличивается (табл. 3.7.1), время жизни гербицида уменьшается. Это также подтверждается авторами [81]. При концентрации перекиси водорода равной 100 мг/л скорость реакции максимальна, время жизни 2,4-Д сократилось практически в 4 раза. Совмещение УФ-излучения с добавлением перекиси водорода (AOPs) сопровождается образованием гидроксильных радикалов, участвующих в реакции фотодegradации 2,4-Д. Эффективное соотношение массовых концентраций H_2O_2 и 2,4-Д 2:1 также

подтверждается стехиометрически. Перекись водорода в случае полного окисления реагирует с 2,4-Д в молярном соотношении по уравнению 3.2:



Исходя из стехиометрии в уравнении 3.2 мольное соотношение H_2O_2 :2,4-Д составляет 15:1. Соответственно, зная значения молекулярных масс 2,4-Д (221,04 г/моль) и H_2O_2 (34 г/моль), находим необходимое соотношение 2:1 (точнее 2,3:1).

На рисунке 3.22 представлены спектры поглощения 2,4-Д при добавлении 100 мг/л H_2O_2 . Можно заметить, что характерные пики поглощения уменьшаются более интенсивно по сравнению с отсутствием перекиси водорода (рис. 3.11).

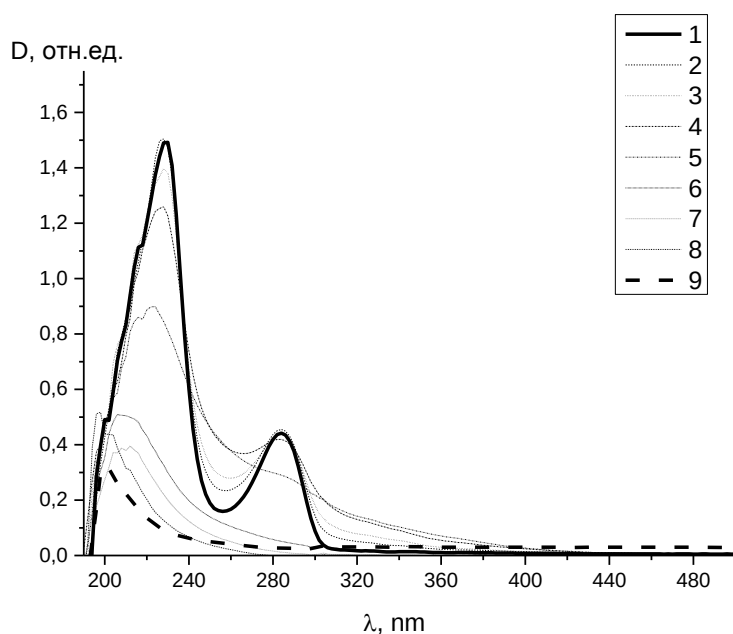


Рисунок 3.22 – Спектры поглощения 2,4-Д (50 мг/л) + H_2O_2 (100 мг/л) в воде (1), после облучения в фотореакторе с KrCl (222 нм) 2,5 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4), 20 мин (5), 40 мин (6), 60 мин (7), 90 мин (8), 120 мин (9)

Если добавить к заданному соотношению $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{2,4-Д}]$ 2:1 железо (II), тем самым проведя реакцию Фентона в условиях УФ-облучения, мы немного увеличим скорость деградации 2,4-Д (рис. 3.23).

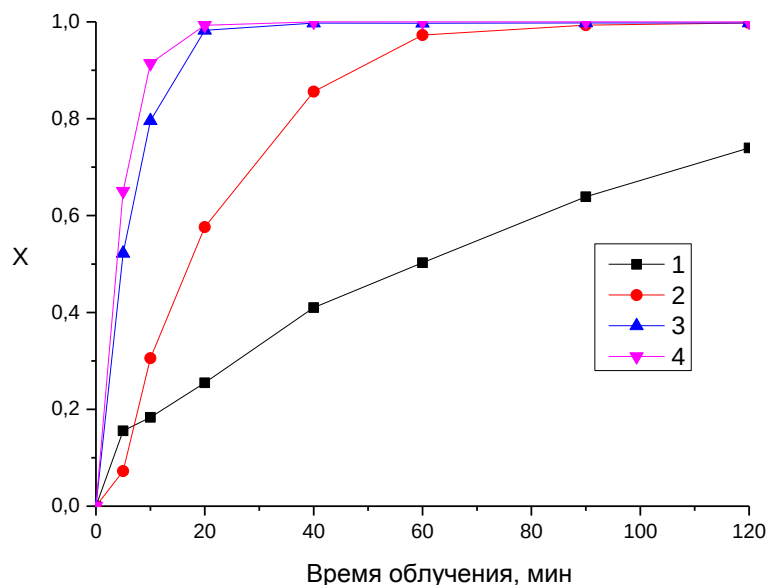


Рисунок 3.23 – Сравнение методов деградации водного раствора 50 мг/л 2,4-Д при: реакция Фентона без облучения (1); УФ-облучение в фотореакторе на основе КгСl эксилампы (2); с добавлением перекиси водорода (3); с добавлением перекиси водорода и реакции Фентона (4)

Из рисунка 3.23 следует, что наилучшие результаты дает совмещение УФ/ H_2O_2 . Добавление реактива Фентона в сочетании с УФ/ H_2O_2 незначительно увеличивает степень деградации 2,4-Д. Как можно заметить, в отсутствие УФ/ H_2O_2 , при добавлении только реактива Фентона скорость деградации 2,4-Д низкая. Следствием из этого является низкая скорость образования гидроксильных радикалов. Таким образом, в процессе облучения ключевую роль в присутствии УФ/ H_2O_2 /Фентон играет образование гидроксильных радикалов именно за счет фотолиза перекиси водорода (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Результаты УФ-облучения 2,4-Д (50 мг/л) KrCl эксилампой с добавлением перекиси водорода

Эксперимент	X ₅ (%)	X ₁₀ (%)	X ₄₀ (%)	k(мин ⁻¹)*10 ³	t _{1/2} (мин)
2,4-Д (50 мг/л)	0,073	0,306	0,856	42	16,6
2,4-Д + (25 мг/л)H ₂ O ₂	0,273	0,511	0,972	72	9,6
2,4-Д + (50 мг/л)H ₂ O ₂	0,308	0,635	0,997	96	7,2
2,4-Д + (75 мг/л)H ₂ O ₂	0,402	0,711	0,998	118	5,9
2,4-Д + (100 мг/л)H ₂ O ₂	0,522	0,796	0,998	155	4,5
2,4-Д + (125 мг/л)H ₂ O ₂	0,502	0,778	0,997	147	4,7
2,4-Д + (150 мг/л)H ₂ O ₂	0,495	0,753	1,000	141	4,9

На рисунке 3.24 представлены кинетические кривые убыли по данным спектров поглощения. Можно заметить, что добавление перекиси водорода в соотношении 2:1 дает примерно такие же результаты, как и действие Хе₂ эксилампы. Таким образом, использование перекиси водорода в фотореакторе с KrCl эксилампой позволяет увеличить степень деградации 2,4-Д.

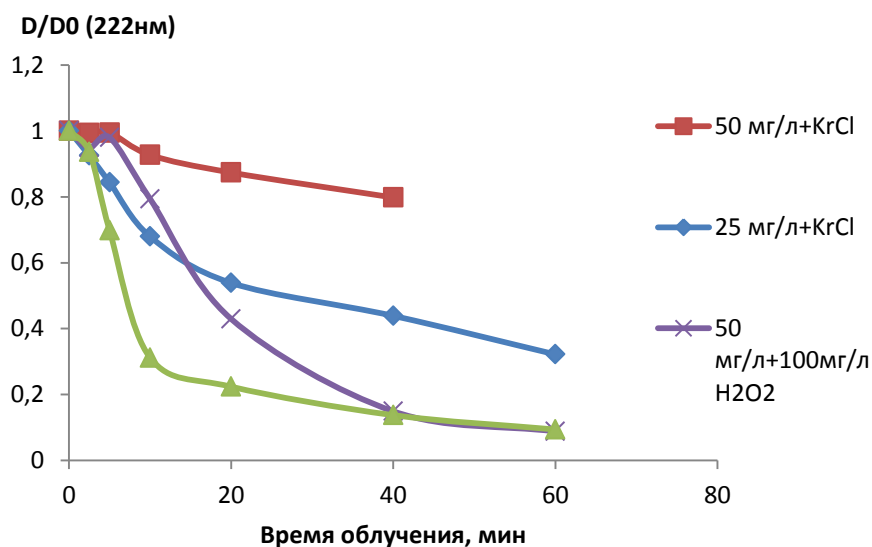


Рисунок 3.24 – Относительные кривые убыли 2,4-Д при облучении в фотореакторе

4 ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОДЕГРАДАЦИИ

4.1 Кинетическая модель

Для разработки кинетической модели деградации 2,4-Д при облучении УФ-излучением КгСІ (222 нм) эксилампы в условиях проточного фотореактора необходимо основываться на полученных ранее экспериментальных данных:

- а) Кинетические кривые фотодегradации 2,4-Д хорошо описывает кинетика первого порядка.
- б) Добавление перекиси водорода в отсутствие УФ-излучения не оказывает никакого влияния на деградацию [81].
- в) Рассчитанная константа скорости реакции является кажущейся, так как зависит от экспериментальных условий: изменяется при изменении соотношения концентрации перекиси водорода и 2,4-Д уменьшается с увеличением начальной концентрации 2,4-Д. Это не типичное поведение для константы скорости истинно первого порядка, для которой характерна зависимость только от температуры.
- г) Режим циркулирования жидкости внутри фотореактора является ламинарным, это подтверждают следующие вычисления:

Внутренний диаметр трубки фотореактора 2 см ($R = 0,01$ м), соответственно, площадь поперечного сечения $3,14 \text{ см}^2$ ($S = 0,000314 \text{ м}^2$). Все эксперименты были проведены с использованием перистальтического насоса, работающем при 25 грт (оборотах в минуту), что в соответствии с технической документацией к перистальтическому насосу, эквивалентно объемной скорости потока 48 мл/мин ($Q = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$). Также, характер движения жидкости зависит от ее плотности и вязкости. Вязкость и плотность водного раствора 50 мг/л 2,4-Д ($M_r = 221 \text{ г/моль}$) можно приравнять к вязкости и плотности воды ($\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$).

Критерий Рейнольдса для движения водного раствора по прямолинейной трубе с радиусом r будет равен (1):

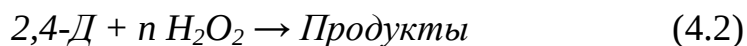
$$Re = \frac{2Q\rho}{\pi R\eta} \quad (4.1)$$

Число Рейнольдса 50,94 соответствует ламинарному потоку.

Известно, что для ламинарного потока профили различных свойств жидкости в трубке (скорость, концентрация и т.д.) разные по всему сечению трубы. Скорость движения в пристеночном слое минимальна.

4.2 Основные гипотезы

1. В реакторе (рис. 2.3) происходит непрерывный процесс перемешивания раствора. Таким образом, концентрация C (2,4-Д) в объеме (V_t) стакана и в зоне фотореактора (V_r) практически одинакова. Концентрация C (2,4-Д) изменяется со временем в течение облучения.
2. Прямой фотолиз 2,4-Д под действием КгСІ эксилампы является малоэффективным. Добавление перекиси увеличивает скорость реакции.
3. Процесс фотодеградации состоит из последовательных стадий, на протяжении которых исходное соединение переходит в разные интермедиатные соединения. Полная деградация исходного соединения до CO_2 и H_2O может быть достигнута при добавлении перекиси водорода в стехиометрическом соотношении (4.2):



4. В процессе облучения, в любой момент времени, по закону сохранения массы справедливо следующее выражение (4.3):

$$C + \sum_{i=1}^n C_i = C_0 \quad (4.3)$$

где C_0 (мг/л) - начальная концентрация 2,4-Д,

C (мг/л) - текущая концентрация непрореагировавшего соединения,

C_i (мг/л) - концентрация какого либо фотопродукта

5. KrCl эксилампа имеет постоянную интенсивность излучения на протяжении всего эксперимента. В зоне фотореактора излучение распределено однородно. Следствием этого является то, что плотность излучения будет равна I/C_0 (интенсивность лампы I , начальная концентрация C_0).

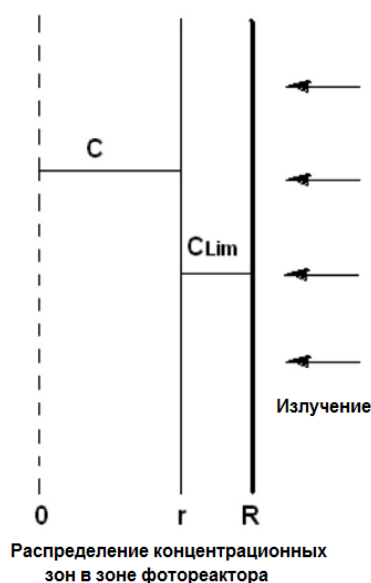


Рисунок 4.1 – Концентрационный профиль зоны фотореактора

6. С другой стороны, проникающая способность УФ-излучения ограничена. В силу турбулентного движения жидкости в зоне фотореактора можно предположить, что фотодegradация происходит только в слое вблизи стенки фотореактора (трубки), через которую

поступает излучение. Это предполагает наличие двух зон с разной концентрацией исходного соединения: слой рядом со стенкой, с ограниченной концентрацией C_{Lim} и оставшийся объем трубки с концентрацией C . Перенос вещества из одной зоны в другую определяется лишь диффузией, движущей силой которой является градиент концентраций $(C - C_{Lim})$. Схематически зона фотореактора представлена на рисунке 4.1.

7. Также в присутствие перекиси водорода можно предположить, что существует слой с ограниченной концентрацией $C(H_2O_2)_{Lim}$. Однако, в силу меньшего размера молекул по сравнению с 2,4-Д скорость диффузии от стенки реактора в объем трубки будет гораздо выше скорости диффузии 2,4-Д. Таким образом, скорость диффузии перекиси водорода не будет оказывать заметного влияния на общую скорость реакции деградации 2,4-Д.
8. Молекулы 2,4-Д, находящиеся у стенки трубки фотореактора, будут поглощать излучение. Эффективность происходящих фотопроцессов определяется квантовым выходом. Таким образом, некоторые молекулы 2,4-Д деградируют, поглощая излучение (прямой фотолиз), другие реагируют с перекисью водорода. В результате этих процессов образуются фотопродукты. Фотолиз перекиси водорода является также очень быстрой реакцией, квантовый выход которой больше 1 [98].
9. Скорость реакции фотодегградации 2,4-Д с одной стороны будет определяться скоростью диффузии из объема трубки к ее стенке и интенсивностью падающего излучения, с другой – скоростью реакции химического процесса, определяющегося согласно уравнению первого порядка.

4.3 Вывод константы скорости реакции

4.3.1 Уравнение материального баланса 2,4-Д в системе

Материальный баланс 2,4-Д в системе фотореактора может быть представлен:

$$Вход = Выход + Накопление + Исчезновение \quad (4.4)$$

Так как реакционная система это закрытая система, $Вход=Выход=0$, тогда уравнение (4.4) можно представить в виде:

$$Накопление + Исчезновение = 0 \quad (4.5)$$

Скорость исчезновения 2,4-Д в системе равна скорости образования фотопродуктов в зоне фотореактора:

$$V \frac{dC}{dt} = -V_r r_{24D} \quad (4.6)$$

где V – полный объем системы;

V_r – объем зоны фотореактора

$r_{2,4-D}$ – скорость исчезновения 2,4-Д

4.3.2 Скорость диффузии и скорость фотодеградации

Если $k_L a$ – объемный коэффициент диффузии, то константа скорости переноса 2,4-Д из объема к стенке выглядит:

$$r_{dif} = k_L a (C - C_{Lim}) \quad (4.7)$$

где r_{diff} – скорость диффузии 2,4-Д

Энергия, поглощенная 2,4-Д в пристеночном слое, пропорциональна плотности излучения (I/C_0) и концентрации 2,4-Д. Если k_E коэффициент пропорциональности между массой и плотностью излучения, тогда поглощенная энергия излучения будет равна:

$$E_{24D} = k_E k_L a \frac{I}{C_0} (C - C_{Lim}) \quad (4.8)$$

Если квантовый выход процесса равен ε , то скорость фотодегradации 2,4-Д, будет определяться:

$$r_{24D} = \varepsilon k_E k_L a \frac{I}{C_0} (C - C_{Lim}) \quad (4.9)$$

С другой стороны, вышеупомянутая скорость деградации 2,4-Д должна быть равна сумме скоростей деградации прямого фотолиза и деградации за счет реакции с перекисью, которая пропорциональна концентрации 2,4-Д и H_2O_2 , находящейся у стенки C_{Lim} и $C_{(H_2O_2)Lim}$ соответственно. Если k_{C1} это константа первого порядка реакции прямого фотолиза, а k_{C2} константа второго порядка между 2,4-Д и H_2O_2 тогда скорость реакции деградации выглядит:

$$r_{24D} = k_{C1} C_{Lim} + k_{C2} C_{Lim} C_{(H_2O_2)Lim} \quad (4.10)$$

Скорости в выражениях (4.9) и (4.10) должны быть равными, в соответствии с этим:

$$\varepsilon k_E k_L a \frac{I}{C_0} (C - C_{Lim}) = k_{C1} C_{Lim} + k_{C2} C_{Lim} C_{(H_2O_2)Lim} \quad (4.11)$$

Выразим C_{lim} :

$$C_{Lim} = \frac{\varepsilon k_E k_L a I C}{\varepsilon k_E k_L a I + k_{C1} C_0 + k_{C2} C_{(H_2O_2)Lim} C_0} \quad (4.12)$$

Заменяя значение C_{Lim} в уравнение (4.10), получим выражение скорости фотодегradации, как функции концентрации C в реакторе:

$$r_{24D} = \frac{k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I + k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I C_{(H_2O_2)Lim}}{\varepsilon k_E k_L a I + k_{C1} C_0 + k_{C2} C_{(H_2O_2)Lim} C_0} C \quad (4.13)$$

И подставляя выражение для скорости реакции (4.13) в выражение (4.6) получаем выражение для скорости дегradации 2,4-Д в системе:

$$V \frac{dC}{dt} = -V_r \frac{k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I + k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I C_{(H_2O_2)Lim}}{\varepsilon k_E k_L a I + k_{C1} C_0 + k_{C2} C_{(H_2O_2)Lim} C_0} C \quad (4.14)$$

К тому же, если концентрация $C_{(H_2O_2)0}$ это начальная концентрация перекиси водорода, то концентрация перекиси у стенки реактора пропорциональна начальной концентрации перекиси, и коэффициент пропорциональности равен k_{Lim} , тогда можно сделать приближение:

$$\frac{k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I + k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I C_{(H_2O_2)Lim}}{\varepsilon k_E k_L a I + k_{C1} C_0 + k_{C2} C_{(H_2O_2)Lim} C_0} \cong \frac{k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I + k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I k_{Lim} C_{(H_2O_2)0}}{\varepsilon k_E k_L a I + k_{C1} C_0 + k_{C2} k_{Lim} C_{(H_2O_2)0} C_0} \quad (4.15)$$

Теперь, можно выразить кажущуюся константу скорости реакции:

$$k_r = \frac{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L aI + V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L aI k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0}}{V \varepsilon k_E k_L aI + V k_{C1} C_0 + V k_{C2} k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0} C_0} \quad (4.16)$$

Выражение (4.16) можно представить в виде:

$$\frac{dC}{dt} = -k_r C \quad (4.17)$$

Это расчетное уравнение скорости фотодегградации 2,4-Д константы с кажущейся константой псевдо-первого порядка.

4.3.3 Влияние операционных переменных на константу псевдо-первого порядка, k_r .

Кажущаяся константа псевдо-первого порядка, согласно вышесказанному определяется как:

$$k_r = \frac{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L aI + V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L aI k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0}}{V \varepsilon k_E k_L aI + V k_{C1} C_0 + V k_{C2} k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0} C_0} \quad (4.18)$$

Из этого уравнения, видно ожидаемое поведение k_r с изменением некоторых экспериментальных переменных.

4.3.3.1 Влияние начальной концентрации перекиси водорода

Выражение (4.18) можно переписать:

$$k_r = \frac{\frac{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L aI}{V \varepsilon k_E k_L aI + V k_{C1} C_0} + \frac{V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L aI k_{Lim}}{V \varepsilon k_E k_L aI + V k_{C1} C_0} C_{(H_2O_2)_0}}{1 + \frac{k_{C2} k_{Lim} C_0}{\varepsilon k_E k_L aI + k_{C1} C_0} C_{(H_2O_2)_0}} \quad (4.19)$$

Введем три вспомогательных параметра A , B и D :

$$A = \frac{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I}{V \varepsilon k_E k_L a I + k_{C1} C_0} \quad (4.20)$$

$$B = \frac{V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I k_{Lim}}{V \varepsilon k_E k_L a I + k_{C1} C_0} \quad (4.21)$$

$$D = \frac{k_{C2} k_{Lim} C_0}{\varepsilon k_E k_L a I + k_{C1} C_0} \quad (4.22)$$

Таким образом, выражение (4.18) с учетом 4.20-4.22 можно представить:

$$k_r = \frac{A + B C_{(H_2O_2)_0}}{1 + D C_{(H_2O_2)_0}} \quad (4.23)$$

В соответствии с этим, при постоянных A, B, D , k_r должно увеличиваться с увеличением начальной концентрации перекиси, пока концентрация перекиси не будет равна B/D , после этого увеличение k_r практически не происходит.

4.3.3.2 Влияние начальной концентрации 2,4-Д

В уравнении (4.18) C_0 находится в знаменателе, таким образом, k_r должна уменьшаться с увеличением начальной концентрации 2,4-Д:

$$\frac{1}{k_r} = \frac{V \varepsilon k_E k_L a I}{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I + V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0}} + \frac{V k_{C1} + V k_{C2} k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0}}{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I + V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0}} C_0 \quad (4.24)$$

В отсутствии H_2O_2 это соотношение выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{k_r} = \frac{V}{V_r k_{C1}} + \frac{V}{V_r \varepsilon k_E k_L a I} C_0 \quad (4.25)$$

Таким образом, обращенная константа скорости $1/k_r$ в отсутствии H_2O_2 должна увеличиваться с увеличением начальной концентрации 2,4-Д, C_0 . При уменьшении начальной концентрации константа скорости реакции будет увеличиваться до момента, когда скорость диффузии 2,4-Д из объема к стенке фотореактора будет настолько быстрой, что диффузия не будет являться лимитирующей стадией. Соответственно найденная константа скорости реакции будет истинно первого порядка.

4.3.3.3 Влияние объема системы

Из уравнения (4.18):

$$k_r = \frac{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L aI + V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L aI k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0}}{V \varepsilon k_E k_L aI + V k_{C1} C_0 + V k_{C2} k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0} C_0} \quad (4.26)$$

Вынесем значения общего объема системы (V) и выражение (4.26) будет выглядеть:

$$k_r = \frac{1}{V} \left(\frac{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L aI + V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L aI k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0}}{\varepsilon k_E k_L aI + k_{C1} C_0 + k_{C2} k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0} C_0} \right) \quad (4.27)$$

В соответствии с этим, должна быть обнаружена линейная зависимость между k_r и обращенным объемом $1/V$.

4.3.4 Предполагаемый механизм

Предполагаемая схема деградации 2,4-Д под действием УФ-излучения КгСІ эксилампы основана на ранее идентифицированных основных фотопродуктах и представлена на рисунке 4.2.

Исходный 2,4-Д деградирует и образует фотопродукты 4-хлорфенол (4-ХФ), 2-хлорфенол (2-ХФ), 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ). 4-ХФ и 2-ХФ являются неустойчивыми фотопродуктами, которые затем быстро переходят в гидрохинон и бензохинон соответственно. Затем все фотопродукты переходят в не идентифицированные нами продукты Р, которые в дальнейшем разлагаются до CO_2 и H_2O .

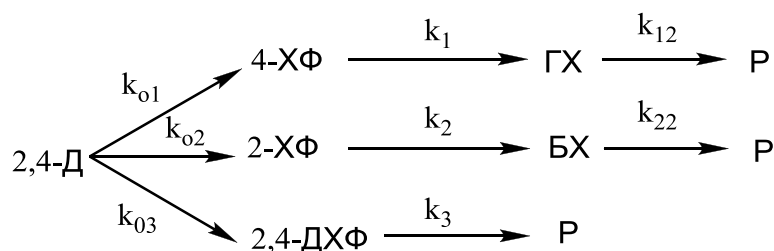


Рисунок 4.2 – Предполагаемый механизм фотодегradации 2,4-Д

4.3.5 Уравнение фотодегradации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

Из механизма реакции следует, что скорость реакции k_r определяется как сумма трех различных скоростей k_{01} k_{02} k_{03} .

$$k_r = k_{01} + k_{02} + k_{03} \quad (4.28)$$

Из выражения (4.17) следует:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k_r \int_0^t dt \quad (4.29)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_r t \quad (4.30)$$

В начальный момент времени: $t = 0, C = C_0$

Соответственно изменение концентрации 2,4-Д от времени описывается уравнением:

$$C = C_0 e^{-k_r t} \quad (4.31)$$

Степень деградации X определяется по уравнению:

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (4.32)$$

следовательно:

$$C = C_0 (1 - X) \quad (4.33)$$

Из выражений (4.32) и (4.33), степень деградации 2,4-Д определяется:

$$X = 1 - e^{-k_r t} \quad (4.34)$$

Соотношение (4.34) это уравнение кривой фотопроцесса в зависимости от времени. Для подбора кинетической модели, полученные выражения для концентрации 2,4-Д (4.34) перепишем в виде:

$$X_{2,4-D} = 1 - e^{-at} \quad (4.35)$$

Где $a = k_r$

4.4 Экспериментальные зависимости фотодегradации 2,4-Д

4.4.1 Влияние скорости потока фотореактора

На рисунке 4.3 представлены зависимости степени деградации 2,4-Д от скорости потока в фотореакторе. Можно заметить, что *изменение скорости потока* реактора не оказывает заметного влияния на степень деградации 2,4-Д. Незначительное увеличение степени деградации при увеличении скорости потока жидкости в фотореакторе характерно для ламинарного движения жидкости.

Значения эффективной константы скорости реакции фотодегradации в зависимости от скорости потока представлены на рисунке 4.4. При объемной скорости насоса (Q) $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ наблюдалось максимальное значение эффективной константы, таким образом, для нахождения оптимальных условий деградации это значение скорости потока было использовано при дальнейших исследованиях.

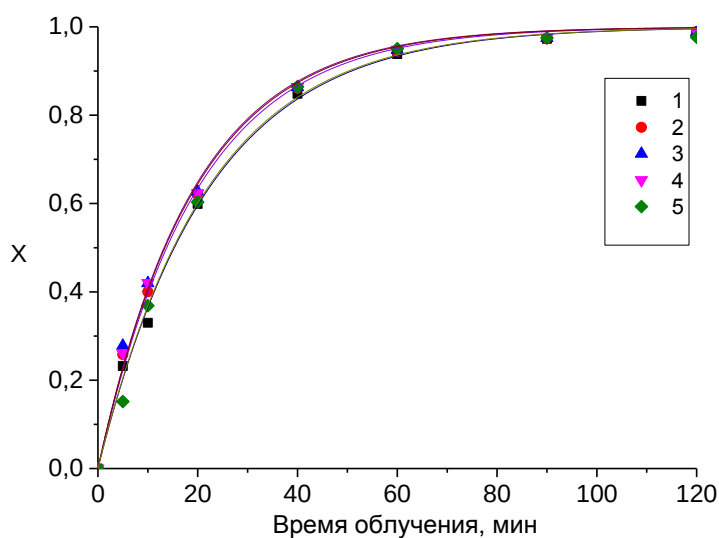


Рисунок 4.3 – Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) значения степени деградации 2,4-Д от времени облучения. Изменение объемной скорости потока. Условия эксперимента: $[2,4\text{-Д}]_0 = 50 \text{ мг/л}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0:[2,4\text{-Д}]_0 = 0:1$; $V = 250 \text{ мл}$; $Q \cdot 10^6 (\text{м}^3/\text{с}) = (\text{А}) 0,48$; (Б) 0,64; (В) 0,8; (Г) 0,96; (Д) 1,12 [84]

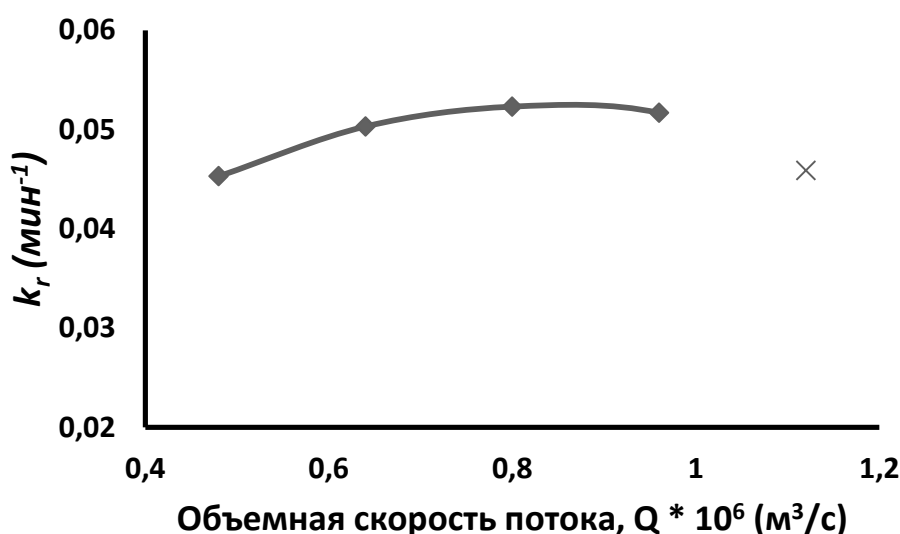


Рисунок 4.4 – Зависимость эффективной константы от скорости потока [84]

Несмотря на слабую зависимость скорости реакции фотодегradации от скорости потока в фотореакторе, при увеличении скорости потока наблюдается увеличение скорости реакции, это также согласуется с результатами [27]. Снижение скорости реакции при скорости потока $1,12 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ связано с появлением в системе вибраций и пузырьков при высоких оборотах перистальтического насоса. Характер зависимости эффективной константы скорости реакции фотодегradации от скорости потока представляет асимптоту. Авторы [27] использовали излучение 172 нм. С этим связана более ярко выраженная линейная зависимость при ламинарном характере движения жидкости в силу большей эффективности излучения 172 нм по сравнению с 222 нм. Когда скорости потока жидкости достигают больших значений ($Re > 600$) скорость реакции не зависит от диффузионных явлений, характерных для ламинарного движения жидкости.

На рисунке 4.5 представлены зависимости степени дегradации фотопродуктов в зависимости от скорости потока. Как можно заметить, характер изменения образования фотопродуктов аналогичен исходному 2,4-Д.

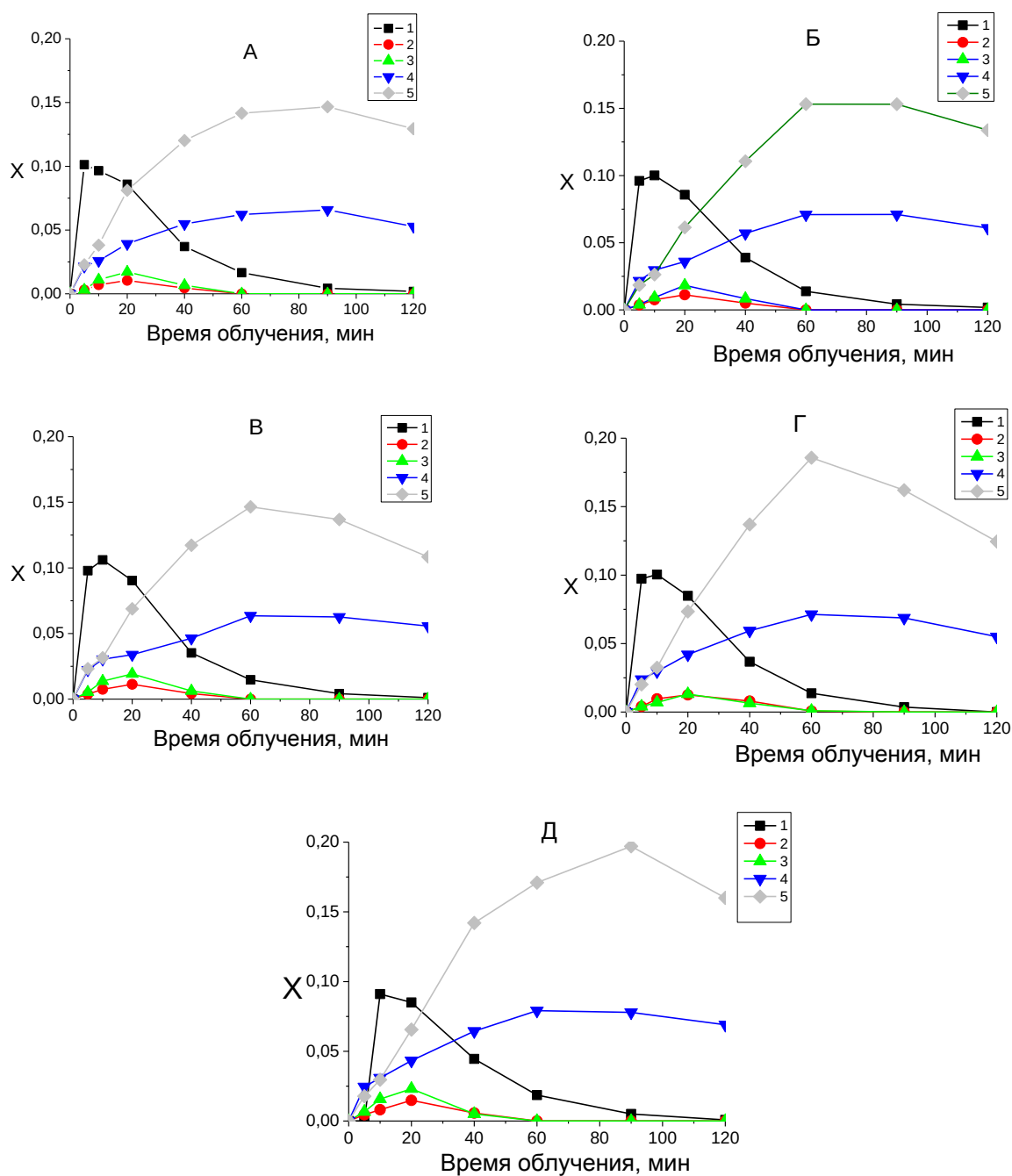


Рисунок 4.5 – Экспериментальные данные зависимости степени деградации фотопродуктов от времени облучения при изменении объемной скорости потока в фотореакторе. Условия эксперимента: $[2,4\text{-Д}]_0 = 50 \text{ мг/л}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0:[2,4\text{-Д}]_0 = 0:1$; $V = 250 \text{ мл}$; $(Q \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{с})$: (А) 0,48; (Б) 0,64; (В) 0,8; (Г) 0,96 и (Д) 1,12. (1) 2,4-дихлорфенол; (2) 4-хлорфенол; (3) 2-хлорфенол; (4) бензохинон; (5) гидрохинон [84]

4.4.2 Влияние начальной концентрации 2,4-Д

На рисунке 4.6 представлены результаты фотодегradации водных растворов 2,4-Д при различной начальной концентрации. Во всех случаях достигается практически полная деградация 2,4-Д. При концентрации 25 мг/л деградация 2,4-Д происходила за 60 мин, в то время как для удаления 125 мг/л понадобилось более 120 мин.

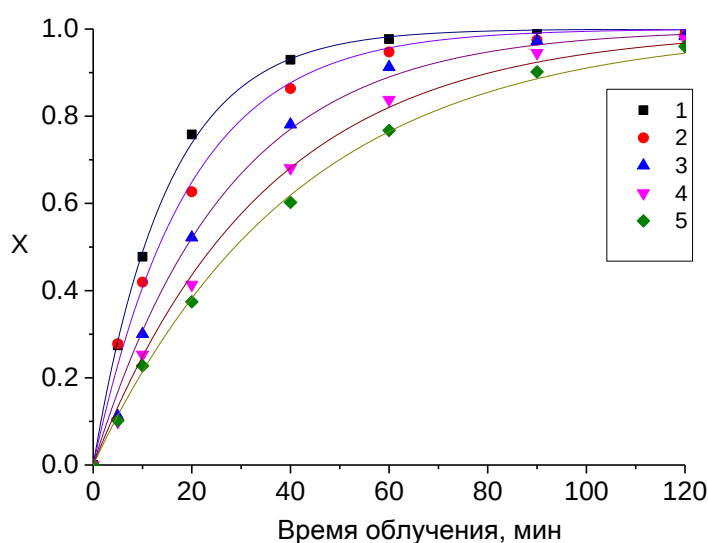


Рисунок 4.6 – Изменение начальной концентрации 2,4-Д. Условия эксперимента: соотношение $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0 = 0:1$; $Q = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $V = 250$ мл; $[2,4-Д]_0$ (мг/л) = (1) 25; (2) 50; (3) 75; (4) 100; (5) 125 [84]

На рисунке 4.7 представлена зависимость эффективной константы скорости реакции от начальной концентрации 2,4-Д.

Из выражения (4.18) обратная величина константы k_r может быть выражена как:

$$\frac{1}{k_r} = \frac{V}{V_r k_{C1} + V_r k_{C2} k_{lim} C_{(H_2O_2)0}} + \frac{V k_{C1} C_0 + V k_{C2} k_{lim} C_{(H_2O_2)0} C_0}{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I + V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I k_{lim} C_{(H_2O_2)0}} \quad (4.36)$$

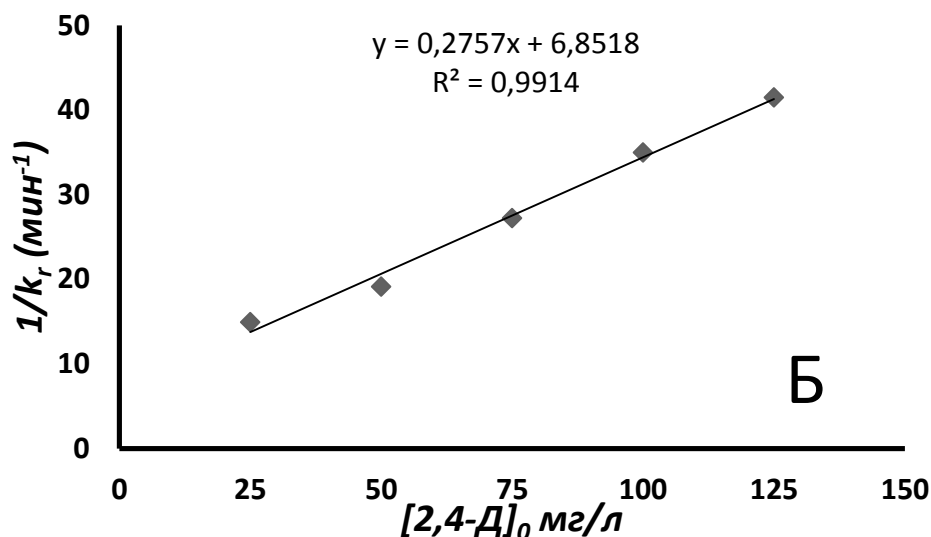


Рисунок 4.7 – Зависимость скорости реакции фотодегградации при изменении начальной концентрации 2,4-Д [84]

В отсутствие перекиси водорода ($C_{(H_2O_2)_0} = 0$) выражение (4.36) упрощается:

$$\frac{1}{k_r} = \frac{V}{V_r k_{C1}} + \frac{VC_0}{V_r \varepsilon k_E k_L a I} \quad (4.37)$$

Обращенная эффективная константа скорости реакции фотодегградации должна быть линейной функцией C_0 . При дальнейшем уменьшении начальной концентрации, будет происходить увеличение константы скорости, до того момента, когда скорость диффузии перестанет быть лимитирующей стадией. Таким образом, скорость реакции фотодегградации в этих условиях и в отсутствии перекиси водорода будет описываться истинной константой первого порядка.

На рисунке 4.8 представлена динамика изменения концентраций фотопродуктов при изменении начальной концентрации 2,4-Д.

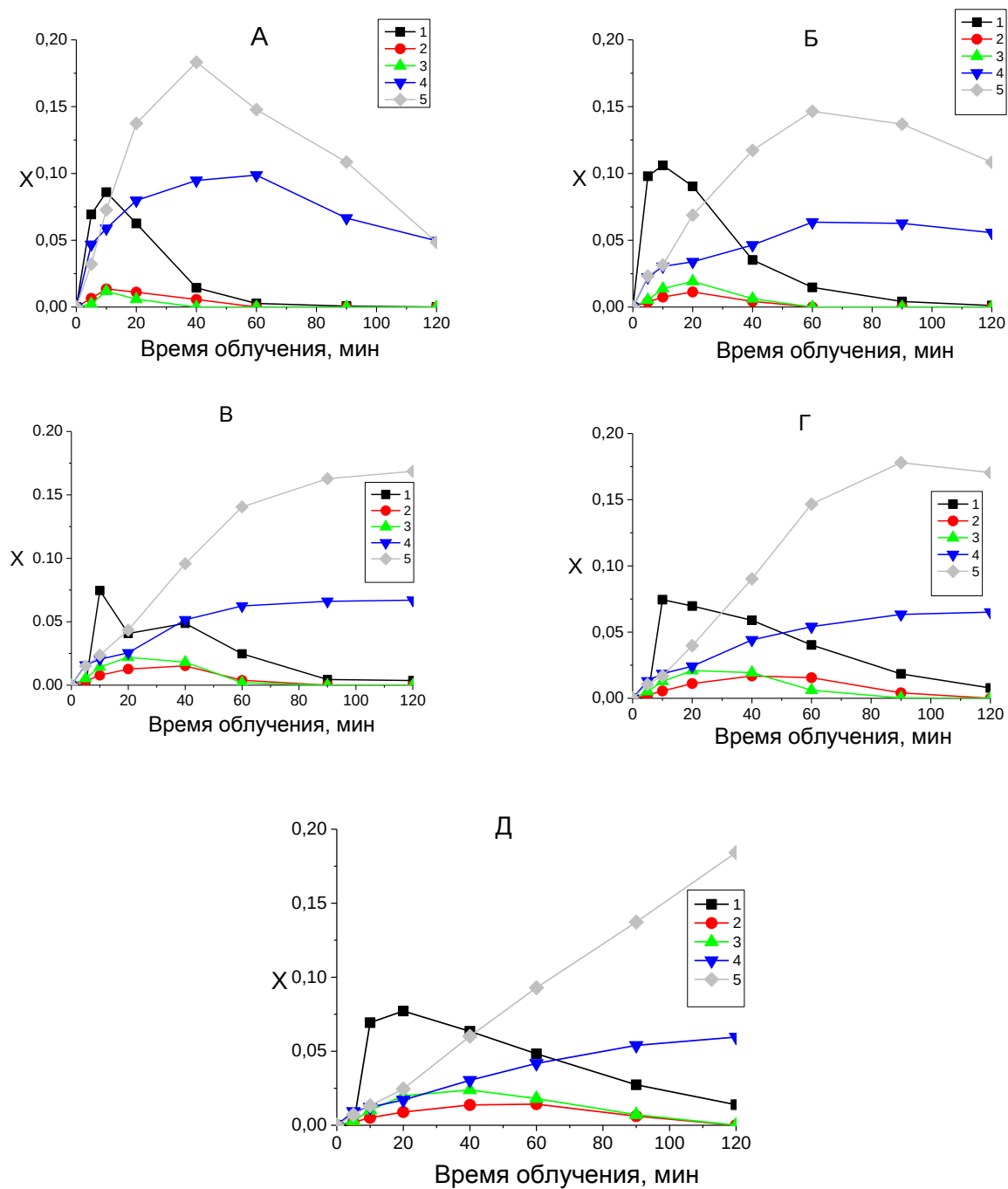


Рисунок 4.8 – Экспериментальные данные зависимости степени деградации фотопродуктов от времени облучения при изменении начальной концентрации 2,4-Д. Условия эксперимента: $Q = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 : [\text{2,4-Д}]_0 = 0:1$; $V = 250 \text{ мл}$. $[\text{2,4-Д}]_0$ (мг/л): (А) 25, (Б) 50, (В) 75, (Г) 100 и (Д) 125. (1) 2,4-дихлорфенол; (2) 4-хлорфенол; (3) 2-хлорфенол; (4) бензохинон; (5) гидрохинон [84]

На всех рисунках, зафиксированные концентрационные максимумы фотопродуктов появляются в растворе согласно предполагаемому механизму: сначала 2,4-Д распадается до 2,4-ДХФ, 2-ХФ, 4-ХФ; затем 2-ХФ и 4-ХФ переходят в ГХ и БХ соответственно. Кроме того, можно заметить, что БХ и ГХ не удаляются из раствора на протяжении всего времени облучения. Эти два соединения описаны как главные продукты фотодегradации хлорфенолов в работах [99,100]. С увеличением начальной концентрации 2,4-Д концентрации фотопродуктов, в среднем, также увеличиваются, особенно гидрохинон и бензохинон.

4.4.3 Влияние добавок перекиси водорода

Как было представлено выше *добавление перекиси водорода* повышает эффективность деградации 2,4-Д. На рисунке 4.9 представлены результаты добавления перекиси водорода в различных соотношениях концентраций $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$.

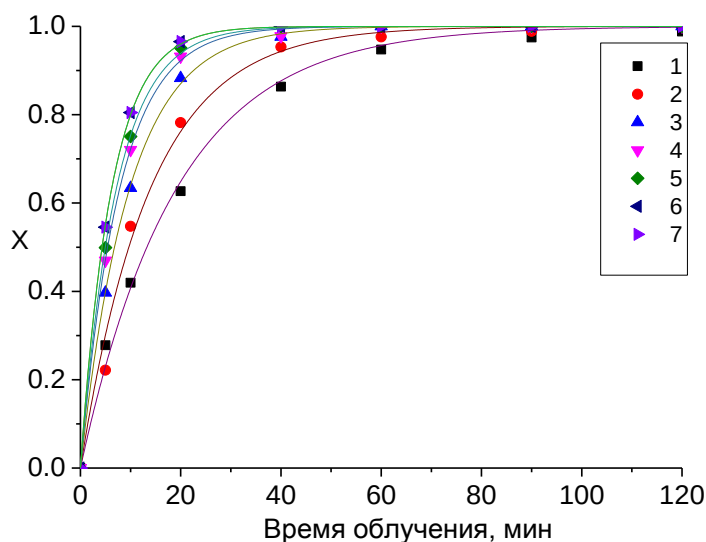


Рисунок 4.9 – Изменение соотношения $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$. Условия эксперимента: $Q = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$, $V = 250 \text{ мл}$, $[2,4-Д]_0 = 50 \text{ мг/л}$, Соотношение $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$: (1) 0:1, (2) 0,5:1, (3) 1:1 (4) 1,5:1, (5) 2:1, (6) 2,5:1, (7) 3:1 [84]

На рисунке 4.10 представлена зависимость эффективной константы скорости реакции фотодегradации 2,4-Д при добавлении перекиси. Таким образом, кажущаяся константа скорости изменяется с добавлением перекиси водорода. При низких концентрациях перекиси водорода k_r линейно увеличивается с увеличением концентрации перекиси. При высоких значениях концентрации перекиси константа скорости реакции практически не изменяется. Следует отметить, что эффективная константа скорости реакции фотодегradации 2,4-Д возрастает линейно до достижения максимума при соотношении 2,5:1 (этого соотношение близко к стехиометрическому соотношению 2,3 рассчитанному ранее (3.2)).

$$k_r = \frac{A + BC_{(H_2O_2)_0}}{1 + DC_{(H_2O_2)_0}} \quad (4.38)$$

Однако в случае достижения оптимальной концентрации перекиси, константа практически не изменяется. Скорость реакции при оптимальном соотношении $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$ будет зависеть лишь от концентрации 2,4-Д.

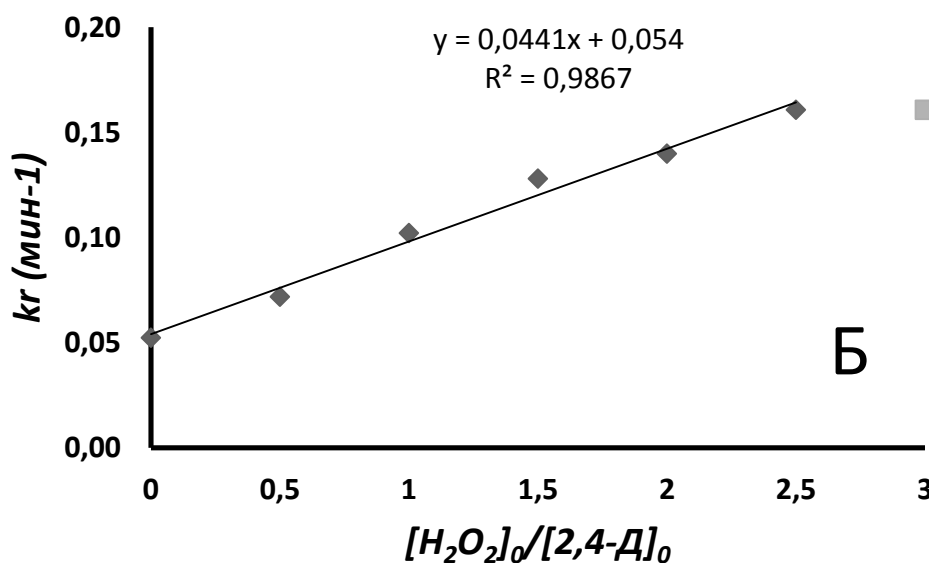


Рисунок 4.10 – Зависимость скорости реакции фотодегradации 2,4-Д при добавлении перекиси водорода [84]

На рисунке 4.11 представлены результаты химического потребления кислорода (ХПК) в зависимости от соотношения концентраций $[H_2O_2]_0:[2,4-D]_0$. Как можно заметить, количество кислорода, затраченного на окисление содержащихся в воде органических веществ, уменьшалось с увеличением концентрации перекиси водорода. Это говорит о том, что добавление перекиси водорода увеличивает концентрацию гидроксильных радикалов, тем самым увеличивая степень деградации и общую скорость реакции.

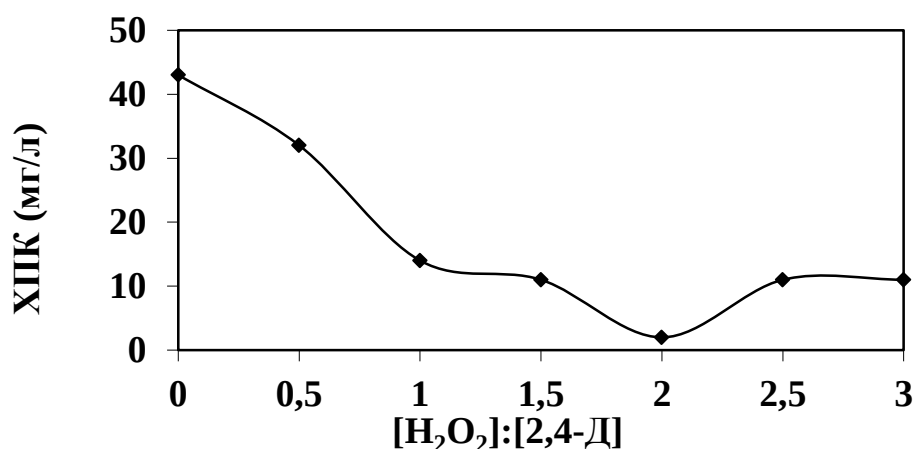


Рисунок 4.11 – Химическое потребление кислорода при различном соотношении $[H_2O_2]_0:[2,4-D]_0$ [84]

Динамика изменения концентраций фотопродуктов в зависимости от концентрации перекиси представлена на рисунке 4.12. Интересно отметить то факт, что только при соотношении $[H_2O_2]_0:[2,4-D]_0$ 3:1 концентрации фотопродуктов к концу облучения практически равны нулю. Именно этим объясняется уменьшение ХПК на рисунке 60 при соотношении 3:1, однако данное соотношение является избыточным, что может отрицательно повлиять на эффективность дальнейшей биodeградации облученных растворов.

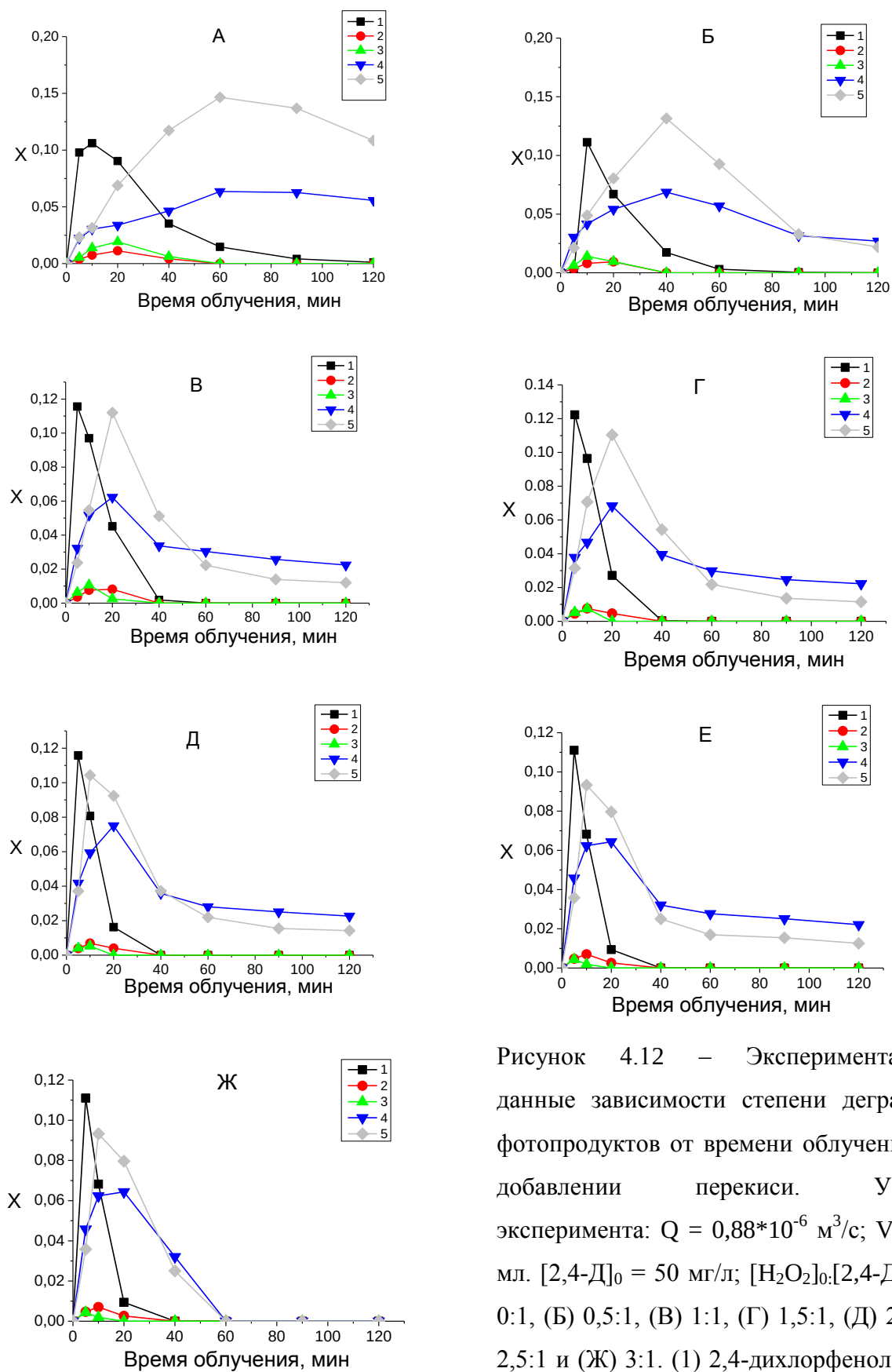


Рисунок 4.12 – Экспериментальные данные зависимости степени деградации фотопродуктов от времени облучения при добавлении перекиси. Условия эксперимента: $Q = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $V = 250 \text{ мл}$. $[2,4-D]_0 = 50 \text{ мг/л}$; $[H_2O_2]_0:[2,4-D]_0$: (А) 0:1, (Б) 0,5:1, (В) 1:1, (Г) 1,5:1, (Д) 2:1, (Е) 2,5:1 и (Ж) 3:1. (1) 2,4-дихлорфенол; (2) 4-хлорфенол; (3) 2-хлорфенол; (4) бензохинон; (5) гидрохинон [84]

4.4.4 Влияние начального объема системы

С увеличением объема раствора находящегося в реакторе эффективная константа скорости реакции уменьшается (рис. 4.13). Из уравнения 4.18:

$$k_r = \frac{1}{V} \left(\frac{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I + V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0}}{\varepsilon k_E k_L a I + k_{C1} C_0 + k_{C2} k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0} C_0} \right) \quad (4.39)$$

Увеличивая объем раствора в фотореакторе (V) значение константы скорости реакции должно уменьшаться. Скорость реакции будет прямо пропорциональна увеличению объема зоны фотореактора (V_r), так как убыль концентрации исходного соединения происходит именно в этой зоне.

$$V \frac{dC}{dt} = -V_r r_{24D} \quad (4.40)$$

Изменение эффективной константы при изменении объема представлено на рисунке 4.14.

Динамика изменения концентрации фотопродуктов представлена на рисунке 4.15.

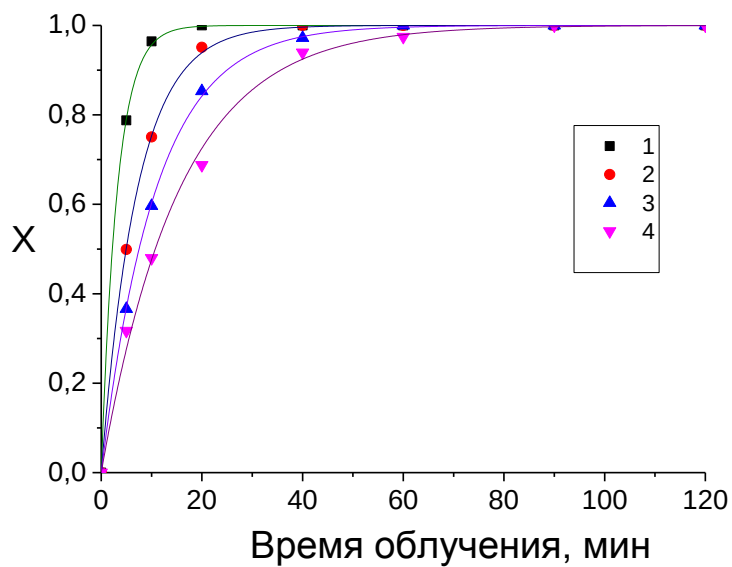


Рисунок 4.13 – Изменение объема жидкости в фотореакторе. Условия эксперимента: $Q = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $[2,4\text{-Д}]_0 = 50 \text{ мг/л}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0:[2,4\text{-Д}]_0 = 2:1$, V (мл) = (1) 125, (2) 250, (3) 375, (4) 500 [84]

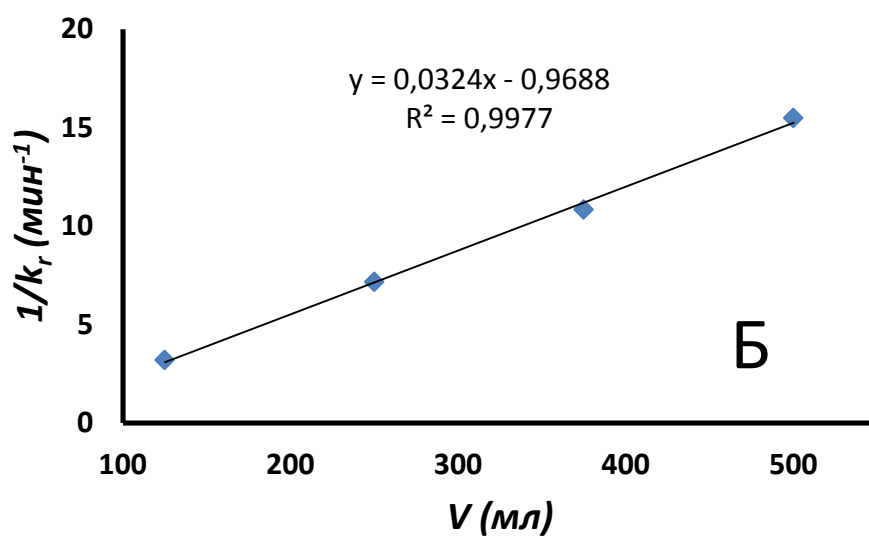


Рисунок 4.14 – Зависимость скорости реакции фотодегградации 2,4-Д при изменении объема системы [84]

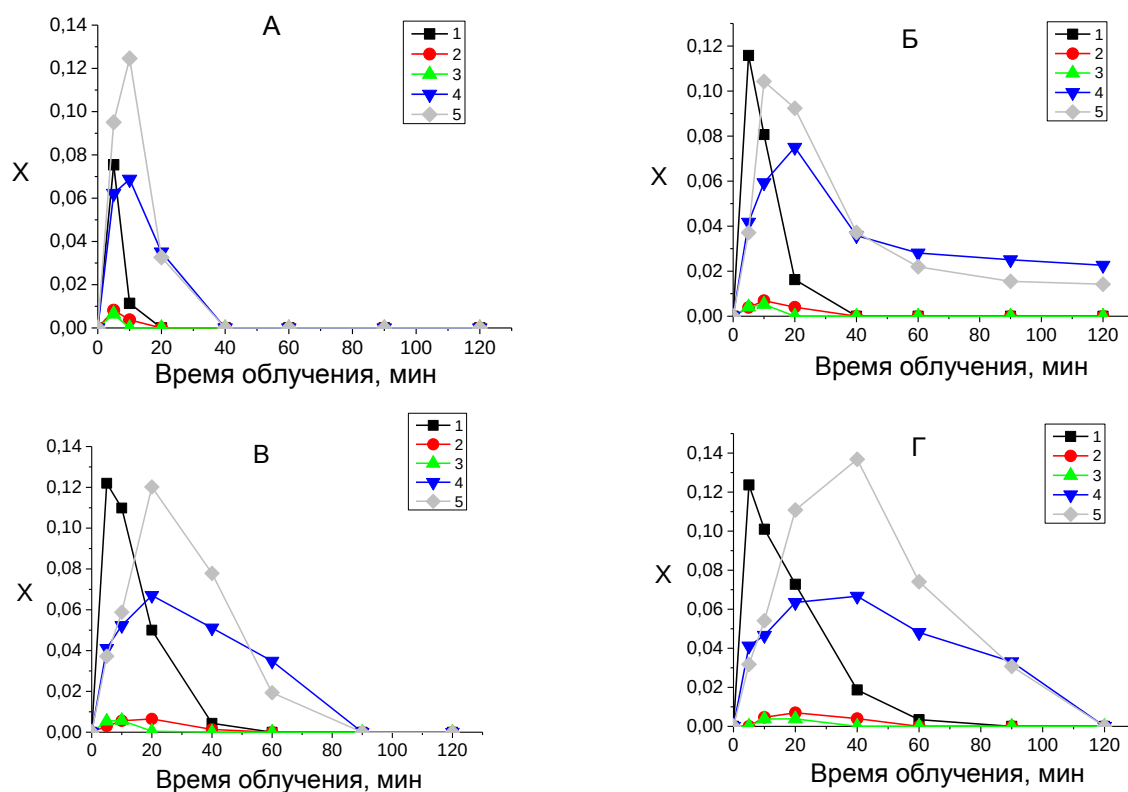


Рисунок 4.15 – Экспериментальные данные зависимости степени деградации фотопродуктов от времени облучения при изменении объема системы.

Условия эксперимента: $Q = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $[2,4\text{-Д}]_0 = 50 \text{ мг/л}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0:[2,4\text{-Д}]_0 = 2:1$; $V \text{ (мл)} = (\text{А}) 125, (\text{Б}) 250, (\text{В}) 375, (\text{Г}) 500$. (1) 2,4-дихлорфенол; (2) 4-хлорфенол; (3) 2-хлорфенол; (4) бензохинон; (5) гидрохинон [84]

4.4.5 Влияние начальной концентрации на скорость деградации при оптимальном соотношении перекиси.

На рисунке 4.16 изображена зависимость степени деградации 2,4-Д от начальной концентрации при оптимальном массовом соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]:[2,4\text{-Д}] = 2:1$.

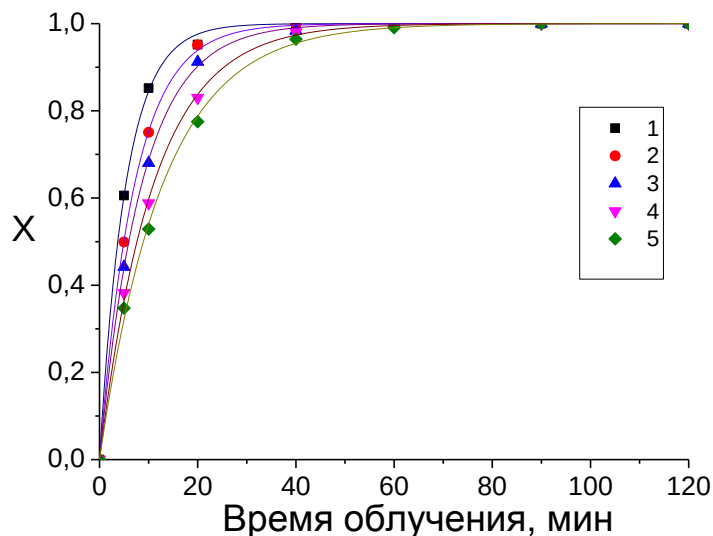


Рисунок 4.16 – Изменение начальной концентрации 2,4-Д при оптимальном соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]_0:[2,4\text{-Д}]_0 = 2:1$. Условия эксперимента: $Q = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0:[2,4\text{-Д}]_0 = 2:1$, $V = 250 \text{ мл}$; $[2,4\text{-Д}]_0 \text{ (мг/л)} = (1) 25; (2) 50; (3) 75; (4) 100; (5) 125$ [84]

Можно заметить аналогичную картину, как и в случае отсутствия перекиси водорода (рис. 4.6). Однако в присутствии перекиси водорода, порядок реакции является смешанным, так как в процессе облучения происходят реакции как прямого фотолиза 2,4-Д, так и реакции второго порядка между гидроксильным радикалом и 2,4-Д. В результате чего мы наблюдаем меньшую зависимость скорости реакции от концентрации 2,4-Д.

На рисунке 4.17 представлена зависимость скорости реакции от начальной концентрации 2,4-Д при оптимальном соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]_0:[2,4\text{-Д}]_0 = 2:1$.

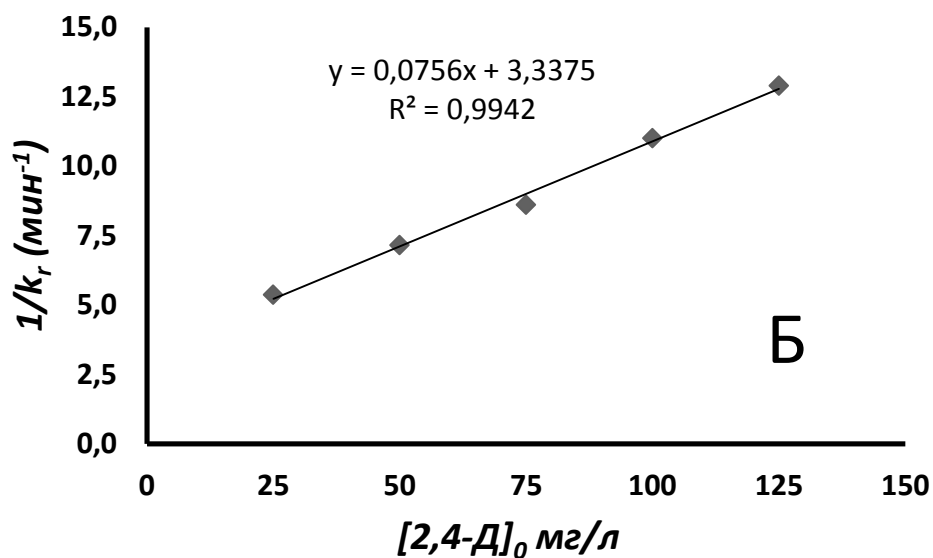


Рисунок 4.17 – Зависимость скорости реакции фотодеградации 2,4-Д от изменения начальной концентрации при оптимальном соотношении

$$[H_2O_2]_0:[2,4-D]_0 = 2:1 \text{ [84]}$$

На рисунке 4.18 представлена динамика изменения концентрации фотопродуктов в зависимости от начальной концентрации при оптимальном соотношении.

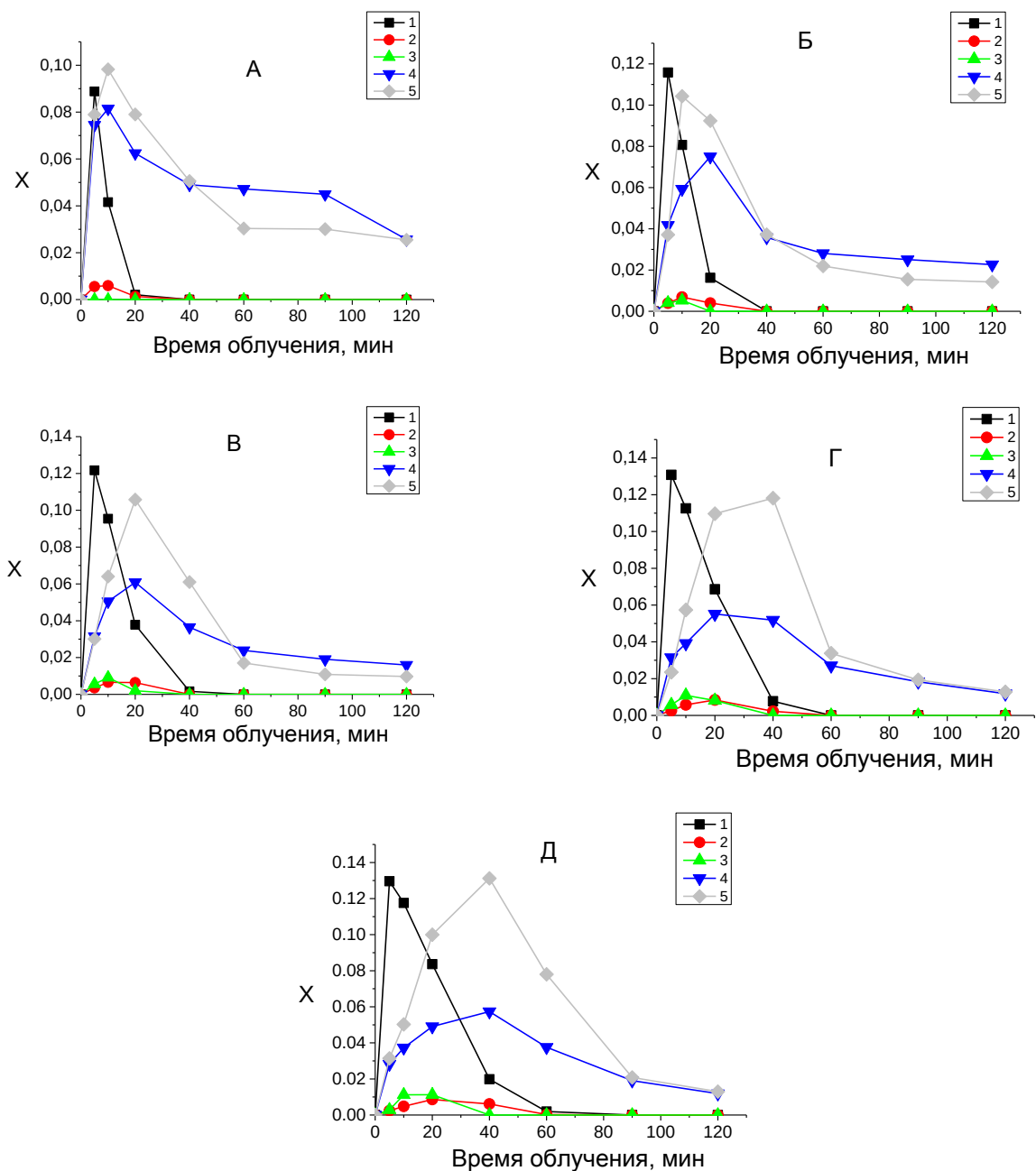


Рисунок 4.18 – Экспериментальные данные зависимости степени деградации фотопродуктов от начальной концентрации 2,4-Д при оптимальном соотношении изменении $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$: 2:1. Условия эксперимента: $Q = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$: 2:1; $V = 250 \text{ мл}$; $[2,4-Д]_0$ (мг/л) = (А) 25, (Б) 50, (В) 75, (Г) 100, (Д) 125. (1) 2,4-дихлорфенол; (2) 4-хлорфенол; (3) 2-хлорфенол; (4) бензохинон; (5) гидрохинон [84]

4.4.6 Согласование результатов

В таблице 4.1 сведены все рассчитанные значения эффективной константы скорости реакции фотодеградации 2,4-Д при различных условиях.

Таблица 4.1 – Расчетные значения констант скоростей реакции фотодеградации 2,4-Д

Условия эксперимента	Параметр	Значение	k_r (мин ⁻¹)
[2,4-Д] ₀ = 50 мг/л; [H ₂ O ₂] ₀ : [2,4-Д] ₀ = 0:1; V = 250 мл;	Объемная скорость потока, Q (м ³ /с) * 10 ⁶	0,48	0,04529
		0,64	0,05031
		0,80	0,05231
		0,96	0,05167
		1,12	0,04588
[H ₂ O ₂] ₀ : [2,4-Д] ₀ = 0:1; Q = 0,8*10 ⁻⁶ м ³ /с; V = 250 мл	Начальная концентрация, [2,4-Д] ₀ (мг/л)	25	0,06704
		50	0,05231
		75	0,03677
		100	0,02861
		125	0,02412
Q = 0,88*10 ⁻⁶ м ³ /с, V = 250 мл, [2,4-Д] ₀ = 50 мг/л	Начальная концентрация, [H ₂ O ₂] ₀ (мг/л)	0	0,05231
		25	0,07178
		50	0,10211
		75	0,12787
		100	0,13981
		125	0,16073
		150	0,16073
Q = 0,88*10 ⁻⁶ м ³ /с; [2,4-Д] ₀ = 50 мг/л; [H ₂ O ₂] ₀ : [2,4-Д] ₀ = 2:1	Начальный объем системы, V (мл)	125	0,31324
		250	0,13981
		375	0,09225
		500	0,06462
Q = 0,88*10 ⁻⁶ м ³ /с; [H ₂ O ₂] ₀ : [2,4-Д] ₀ = 2:1; V = 250 мл,	Начальная концентрация 2,4-Д при оптимальном соотношении [2,4-Д] ₀ : [H ₂ O ₂] ₀ 2:1, [2,4-Д] ₀ (мг/л)	25	0,18616
		50	0,13981
		75	0,11623
		100	0,09089
		125	0,07757

Для оценки степени применимости кинетической модели представим все полученные экспериментальные данные и их соответствующие расчетные данные на рисунке 4.19 в виде зависимости $x_{\text{эксп}}$ от $x_{\text{расч}}$. Как можно заметить, все результаты очень близки к диагонали и обладают высоким коэффициентом детерминации ($R^2 = 0.9983$).

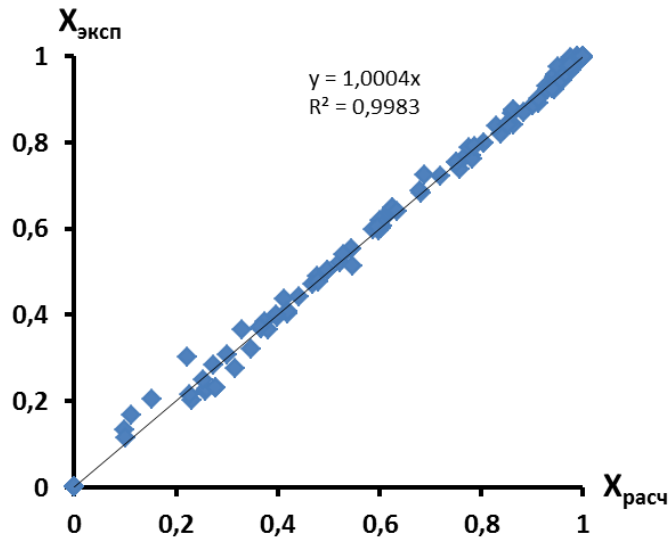


Рисунок 4.19 – Сравнение экспериментальных и расчетных данных [84]

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено сравнение эффективности деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) при действии эксиламп с различными длинами волн излучения: KrCl (222 нм), XeBr (283 нм) и Xe₂ (172 нм). Установлено, что под воздействием излучения KrCl эксилампы, удаление 2,4-Д, а также процессы образования промежуточных продуктов фотодегградации 2,4-Д – хиноновых структур и хлорид-иона – более интенсивно протекают при облучении KrCl эксилампой, чем при действии XeBr эксилампы. Степень минерализации увеличивалась более интенсивно также в случае излучения KrCl эксилампы.

Воздействие Xe₂ эксилампы (172 нм) эффективно снижает поглощение 2,4-Д (222 нм) на 80% и позволяет провести разложение 2,4-Д в течение 40 мин.

2. После облучения KrCl и XeBr эксилампами токсичность обрабатываемых растворов по сравнению с исходным гербицидом 2,4-Д не увеличивается. Облучение водных растворов 2,4-Д не приводило к увеличению биодеградабельности, что связано с неполной деградацией исходного 2,4-Д с образованием 2,4-ДХФ, биологическая утилизация которого также требует периода адаптации микроорганизмов-деструкторов.

3. Показано, что экспериментальные зависимости изменения концентрации 2,4-Д под воздействием излучения с длиной волны 222 нм (KrCl эксилампа) в проточном фотореакторе описываются уравнением кинетики псевдопервого порядка. Исследована природа основных продуктов фотодегградации 2,4-Д. При разложении исходного 2,4-Д образуются 2,4-дихлорфенол, 2-хлорфенол, 4-хлорфенол, гидрохинон, бензохинон. На основании исследования изменений концентрации продуктов фотопревращения 2,4-Д предложена схема деградации.

4. Установлено влияние добавок перекиси водорода и реактива Фентона на процесс фотодегградации 2,4-Д. Показано, что в проточном

фотореакторе под действием излучения KrCl эксилампы с добавлением перекиси водорода в массовом соотношении $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$ 2:1 время жизни 2,4-Д уменьшается практически в 4 раза. Добавление реактива Фентона к системе УФ/ H_2O_2 не показало заметного увеличения степени деградации 2,4-Д. Образование гидроксильных радикалов в системе за счет фотолиза перекиси является определяющим фактором, влияющим на скорость деградации 2,4-Д.

5. Разработана кинетическая модель, которая хорошо описывает полученные экспериментальные данные деградации 2,4-Д при использовании проточного реактора на основе KrCl эксилампы ($R^2 = 0.9983$). Определены значения эффективной константы скорости реакции при изменении различных параметров (объемная скорость потока жидкости в фотореакторе, начальная концентрация $[2,4-Д]_0$, изменение массового соотношения $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$, начальный объем системы). Установлено, что изменение скорости потока реактора не оказывает заметного влияния на степень деградации 2,4-Д; с увеличением начальной концентрации скорость реакции снижается, с увеличением соотношения $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$ увеличивается константа скорости реакции до значения 2,5; с увеличением начального объема системы константа скорости реакции падает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. – СПб.: Крисмас+, 2004. – 248 с.
2. Куликова Н. А., Лебедева Г. Ф. Гербициды и экологические аспекты их применения: Учебное пособие. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. – 152 с.
3. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. – Новосибирск.: СО РАН, 2001. – 392 с.
4. Thelin G. P.; Gianessi L. P. Method for estimating pesticide use for county areas of the conterminous United States. – U.S.: Geological survey scientific investigation report, 2000. – 129 p.
5. Que Hee S. S., Sutherland R. G. The Phenoxyalkanoic Herbicides. V. 1. Chemistry, Analysis, and Environmental Pollution. – Boca Raton, Fl: CRC Press, Inc, 1981. – 319 p.
6. Skurlatov Y.I., Ernestova L.S., Vichutinskaya E.V., Samsonov D.P., Semenova I.V., Rod'ko I.Y., Shvidky V.O., Pervunina R.I., Kemp T.J. Photochemical transformation of polychlorinated phenols // Photochem. Photobiol. – 1997. – V. 107. – P. 207-213.
7. Lagana' A., Bacaloni A., Leva I.D., Faberi A., Fago G., Marino A. Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters // Anal. Chim. Acta. – 2000. – V. 462. – P. 187-198.
8. Карасевич Ю.Н. Основы селекции микроорганизмов, утилизирующих синтетические органические соединения. – М.: Наука, 1982. – 144 с.
9. Merini L. J., Cuadrado V., Flocco C. G., Giulietti A. M. Dissipation of 2,4-D in soils of the Humid Pampa region // Chemosphere. – 2007. – V. 68. – P. 259-265.

10. Wang Y-S., Yen J-H., Hsieh Y-N., Chen Y-L. Dissipation of 2,4-D, glyphosate, and paraquat in river water. // *Water Air Soil Pollut.* – 1994. – V. 72. – P. 1-7.
11. Кузубова Л.И., Морозов С.В. Органические загрязнители питьевой воды: Аналит. обзор. – Новосибирск.: [б.и.], 1993. – 36 с.
12. Сафаров М.Г. Гербициды: 2,4-Д // *Соросовский образовательный журнал.* – 2001. – Т. 7, С. 57-61.
13. Зинченко В.А. Химическая защита растений: средства, технология и экологическая безопасность. – М.: Колос, 2005. – 231 с.
14. Шлегель Г. Общая микробиология. – М.: Мир, 1987. – 567 с.
15. Руководящий документ РД 52.18.264-2001 Определение массовой доли гербицида 2,4-дихлорфенокси-уксусной кислоты в пробах почв. Росгидромет, Санкт-Петербург, Гидрометеиздат, 2001.
16. Nicolaisen M. H., Bælum J., Jacobsen C. S., Sørensen J. Transcription dynamics of the functional *tfdA* gene during herbicide degradation by *Cupriavidus necator* AEO106 (pRO101) in agricultural soil // *Environ. Microbiology* – 2008. – V. 10. – P. 571-579.
17. Каретникова Е.А. Микробиологическая оценка детоксикации фенольных соединений в природных водах // *Наука – Хабаровскому краю* – 2000. – С. 68-79.
18. Pichat P.; D'Oliveira J.-C., Maffre J.-F., Mas. D. Destruction of 2,4-Dichlorophenoxyethanoic Acid (2,4-D) in Water by TiO₂-UV, H₂O₂-UV, or Direct Photolysis // *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Ollis D. F., Al-Ekabi H. Photocatalytic purification and treatment of water and air – 1993. – V. 3. – P. 683-688.
19. Pignatello J. Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide // *Environ. Sci. Technol.* – 1992. – V. 26 – P. 944-951.

20. Sanchis S., Polo A.M., Tobajas M., Rodriguez J.J., Mohedano A.F. Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation // *Chemosphere*. – 2013. – V. 93. – P. 115-122.
21. Kwan C.Y., Chu W. A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation // *Water Res.* – 2004. – V. 38. – P. 4213-4221.
22. Luna A.J., Chiavone-Filho O., Machulek A., de Moraes J.E.F., Nascimento C.A.O. Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2,4-DCP and 2,4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration // *Environ. Manage.* – 2012. – V. 111. – P. 10-17.
23. Chu W. Modelling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H₂O₂ process // *Chemosphere*. – 2000. V. 44. – P. 935-941.
24. Alfano O.M., Brandi R.J., Cassano A.E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation // *Chem. Eng. J.* – 2001. – V. 82. – P. 209-218.
25. Del Ángel-Sánchez K., Vázquez-Cuchillo O., Aquilar-Elguezabal A., CruzLópez A., Herrera-Gómez A. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: effect of synthesis route // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – V. 139. – P. 423-430.
26. Trillas M., Peral J., Domenech X. Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 1996. – V. 67. – P. 237-242.
27. Imoberdorf G., Mohseni M. Kinetic study and modeling of the vacuum-UV photoinduced degradation of 2,4-D // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 187. – P. 114-122.
28. Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodriguez A., Garcia-Calvo E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art // *Water Res.* – 2000. – V. 34. – P. 366-377.

29. Hu J.Y., Morita T., Magara Y., Aizawa T. Evaluation of reactivity of pesticides with ozone in water using the energies of frontier molecular orbitals // *Water Res.* – 2000. – V. 34. – P. 2215-2222.
30. Piera E., Calpe J.C., Brillas E., Domènech X., Peral J. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$ and $\text{Fe(II)}/\text{UVA}/\text{O}_3$ systems // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2000. – V. 27. – P. 169-177.
31. Brillas E., Calpe J.C., Cabo P.-L. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2003. – V. 46. – P. 381-391.
32. Peller J., Wiest O., Kamat P. V. Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) // *J. Phys. Chem.* – 2004. – V. 108. – № 50. – P. 10925-10933.
33. Li X., Cubbage J. W., Jenks W. S. Variation in the chemistry of the TiO_2 -mediated degradation of hydroxy and methoxybenzenes: electron transfer and HO ads initiated chemistry // *Photochem. Photobiol.* – 2001. – V. 143. – P. 69-85.
34. Helz G. R., Zepp R. G., Crosby D. G. *Aquatic and Surface Photochemistry.* – Boca Raton, FL: CRC Press, Inc, 1994. – 552 p.
35. Yamazaki S., Tanimura T., Yoshida A.; Hori K. Reaction mechanism of photocatalytic degradation of chlorinated ethylenes on porous TiO_2 pellets: Cl radical-initiated mechanism // *J. Phys. Chem.* – 2004. – V. 108. – P. 5183-5188.
36. Makino K., Mossoba M., Riesz P. Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms // *J. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87. – P. 1369-1377.
37. Serpone N., Colarusso P. Sonochemistry i. effects of ultrasounds on heterogeneous chemical reactions – A useful tool to generate radicals and to examine reaction mechanisms // *Res. Chem. Intermed* – 1994. – V. 20. – P. 635-679.

- 38.Hart E. J., Fischer C.-H., Henglein A.J. Pyrolysis of acetylene in sonolytic cavitation bubbles in aqueous solution // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – P. 284-290.
- 39.Adewuyi, Y. G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – V. 40. – P. 4681-4715.
- 40.Drijvers D., Van Langenhove H., Herrygers V. Sonolysis of fluoro-, chloro-, bromo- and iodobenzene: a comparative study // Ultrason. Sonochem. – 2000. – V. 7. – P. 87-95.
- 41.Drijvers D., Van Langenhove H., Kim L.N., Bray L. Sonolysis of an aqueous mixture of trichloroethylene and chlorobenzene // Ultrason. Sonochem. – 1999. – V. 6. – P. 115-121.
- 42.Hiskia A., Ecke M., Troupis A., Kokorakis A., Hennig, H., Papaconstantinou E. Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates // Environ. Sci. Technol. – 2001. – V. 35. – P. 2358-2364.
- 43.Orozco S.L. Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ systems // J. Photochem. Photobiol. – 2008. – V. 198. – P. 144-149.
- 44.Modirshahla N., Behnajady M.A., Ghanbary F. Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes // Dyes Pigm. – 2007. – V. 73. – P. 305-310.
- 45.Elmorsi T.M., Riyad Y.M., Mohamed Z.H., El Bary H.M.H. Abd Decolorization of mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. // J. Hazard. Mater. – 2010. – V. 174. – P. 352-358.
- 46.Kwan C.Y., Chu W. The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid // Chemosphere. – 2007. – V. 67. – P. 1601-1611.
- 47.Evans R. C., Douglas P., Burrow H. D. Applied Photochemistry. – Netherlands: Springer, 2013. – 598 p.

48. Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа: Учебное пособие для вузов. СПб.: ОАО "Изд-во Химиздат", 2003. – 226 с.
49. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. – 328 с.
50. Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применение, Томск, STT. – 2011. – Р. 179-197.
51. Azrague K., Bonnefille E., Pradines V., Pimienta V., Oliveros E., Maurette M.-T., Benoit-Marqui F. Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water // The Royal Society of Chemistry and Owner Societies. – 2005. – Р. 406-408.
52. Oppenländer T., Walddörfer C., Burgbacher J., Kiermeier M., Lachner K., Weinschrott H. Improved vacuum-UV(VUV)-initiated photo-mineralization of dissolved organic matter in water with a xenon excimer flow-through photoreactor (Xe₂ lamp, 172 nm) containing an axially centred ceramic oxygenator // Chemosphere. – 2005. – V. 60. – P. 302-309.
53. Goldstein S., Aschengrau D., Diamant Y., Rabani J. Photolysis of Aqueous H₂O₂: Quantum Yield and Applications for Polychromatic UV Actinometry in Photoreactors // Environ. Sci. Technol. – 2007. – V. 41. – P. 7486-7490.
54. Gomez M., Murcia M.D., Gomez E., Gómez J.L., Dams R., Christofi N. Enhancement of 4-chlorophenol photodegradation with KrCl excimer UV lamp by adding hydrogen peroxide // Sep. Sci. Technol. – 2010. – V. 45. – P. 1603-1609.
55. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике: Т. 1. М.: Мир, 1985. – 608 с.
56. Рощупкин Д.И., Артюхов В.Г. Основы фотобиофизики: Учеб. пособие. Воронеж: ВГУ, 1997. – 116 с.
57. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Учебное пособие / Под общ. ред. М.Я. Мельникова. М.: Изд-во МГУ, 2009. – 824 с.
58. Соснин Э.А. Эксилампы и новое семейство излучателей на их основе // Светотехника. – 2006. – Т. 6. – С. 25-31.

59. Соснин Э.А. Закономерности развития газоразрядных источников спонтанного излучения: руководство для разработчика. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004. – 106 с.
60. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. проф. Г.О. Беккера и проф. А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1976. – 384 с.
61. Чайковская О.Н., Соколова И.В., Артюшин В.Р., Соснин Э.А., Майер Г.В. Применение эксиламп в проточном реакторе для утилизации устойчивых токсичных соединений // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – Т. 6. – С. 100-104.
62. Coyle E.E., Oelgemöller M. Microphotochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future? // Photochem. Photobiol. Sci. – 2008. – V. 7. – P. 1313-1322.
63. Czaplicka M. Sources and transformation of chlorophenols in the natural environment // Sci. Total Environ. – 2004. – V. 322. – P. 21-39.
64. Ren X., Sun Y., Fu X., Zhu L., Cui Z. DFT comparison of the OH-initiated degradation mechanisms for five chlorophenoxy herbicides // Mol. Model. – 2013. – V. 19. – P. 2249-2263.
65. Singh H., Saquib M., Haque M.M., Muneer M. Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions // Hazard Mater. – 2007. – V. 142. – P. 374-380.
66. Zhang Q., Yu W., Zhang R., Zhou Q., Gao R., Wang W. Quantum chemical and kinetic study on dioxin formation from the 2,4,6-TCP and 2,4-DCP precursors // Environ. Sci. Technol. – 2010. – V. 44. – P. 3395-3403.
67. Han Z., Zhang D., Sun Y., Liu C. Reexamination of the reaction of 4-chlorophenol with hydroxyl radical // Chem. Phys. Lett. – 2009. – V. 474. – P. 62-66.
68. Zertal A., Sehili T., Boule P. Photochemical behaviour of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid: influence of pH and irradiation wavelength // Photochem Photobiol. – 2001. – V. 146. – P. 37-48.

69. Crespín M.A., Gallego M., Valcárcel M. Study of the degradation of the herbicides 2,4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil // *Environ Sci Technol.* – 2001. – V. 35. – P. 4265-4270.
70. Topalov A., Abramovic B., Molnár-Gábor D., Csanádi J., Arcson O. Photocatalytic oxidation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA) over TiO_2 // *Photochem. Photobiol.* – 2001. – V. 140. – P. 249-253.
71. Ren X., Sun Y., Zhu L., Cui Z. Theoretical studies on the OH-initiated photodegradation mechanism of dicofol // *Comput. Theor. Chem.* – 2011. – V. 963. – P. 365-370.
72. Eliason B., Kogelschatz U. UV excimer radiation from dielectric barrier discharges // *Appl. Phys.* – 1988. – V. 46. – P. 299-303.
73. Bollag J.-M., Helling C. S., Alexander M. Metabolism of 4-chlor-2-methylphenoxyacetic acid by soil bacteria // *American // Society for Microbiology.* – 1967. – V.15. – №6. – P. 1393-1398.
74. Helweg A. Degradation of MCPA in soil - influence of concentration, temperature and moisture content on degradation // *Weed research.* – 2006. – V. 27. – №4. – P. 287-296.
75. Джирард Дж.Е. Основы химии окружающей среды / Перевод с англ. В.И. Горшкова под ред. В.А.Иванова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 640 с.
76. Соснин Э.А., Ерофеев М.В., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. Эксилампы ёмкостного разряда // *Приборы и техника эксперимента.* – 2002. – Т 6. С. 116-117.
77. Соснин Э.А., Ерофеев М.В., Лисенко А.А., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. Исследование эксплуатационных характеристик эксиламп ёмкостного разряда // *Оптический журнал.* – 2002. – Т. 69. – № 7. – С. 77-80.
78. Sosnin E., Oppenlander T. and Tarasenko V. Applications of capacitive and barrier discharge excilamps in photoscience // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* – 2006. – V. 7. – P. 145-163.

- 79.Вершинин Н.О., Чайковская О.Н., Соколова И.В., Каретникова Е.А. Дegradaция гербицида 2,4-Д и 2,4-дихлорфенола в воде при действии ультрафиолетового излучения эксиламп // Вода: химия и экология. – 2013. – Т. 4. –С. 84-91.
- 80.Chaikovskaya O. N., Sokolova I. V., Artyushin V. R., Sosnin E. A., Maier G. V. Application of excilamps in a flow reactor for recovery of stable toxic compounds // Instruments and Experimental Techniques. – 2011. – Vol. 54. – No. 6. – P. 841-845.
- 81.Tchaikovskaya O.N., Karetnikova E., Murcia M.D., Gómez M., Gómez J.L. Photodegradation of 2-methyl-4-chlorophenol in a KrCl exciplex flow-through photoreactor: a kinetic study // Desalination and Water Treatment. – 2015. – V. 54. – P. 1862-1871.
- 82.Gomez M., Murcia M.D., Gomez J.L., Gomez E., Maximo M.F., Garcia A. A KrCl exciplex flow-through photoreactor for degrading 4-chlorophenol: experimental and modeling // Appl. Catal. – 2012. – V. 117–118. – P. 194-203.
- 83.Вершинин Н.О., Соколова И.В., Чайковская О.Н. Дegradaция гербицида (2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты) с применением фотореактора с эксилампами // Журнал прикладной спектроскопии. – 2013. – Т. 80, № 4. – С. 639-642.
- 84.Murcia M.D., Vershinin N.O., Briantceva N., Gomez M., Gomez E., Cascales E., Hidalgo A.M. Development of a kinetic model for the UV/H₂O₂ photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid // Chem. Eng. J. – 2015. – V 266. – P. 356-367.
- 85.Смирнов Д.Н., Дмитриев А.С. Автоматизация процессов очистки сточных вод химической промышленности, Л.: Химия, 1972. – 168 с.
- 86.ГОСТ 4245-72 Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.
- 87.Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. – 448 с.

- 88.ГОСТ 52991-2008 Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода.
- 89.Tchaikovskaya O., Sokolova I., Mayer G., Karetnikova E., Lipatnikova E., Kuzmina S., Volostnov D. The role of UV-irradiation pretreatment on the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water // *Luminescence*. – 2011. – V. 26. – P. 156-161.
- 90.Pulgarin C., Invernizzi M., Parra S, Sarria V., Polania R., Peringer P. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants // *Catal. Today*. – 1999. – V. 54 – P. 341-352.
- 91.Gomez M., Murcia M.D., Christofi N., Gómez E., Gómez J.L. Photodegradation of 4-chlorophenol using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier-discharge excilamps: a comparative study // *Chem. Eng. J.* – 2010. – V. 158. – P. 120-128.
- 92.Matafonova G., Christofi N., Batoev V., Sosnin E. Degradation of chlorophenols in aqueous media using UV XeBr excilamp in a flow-through reactor // *Chemosphere*. – 2008. – V. 70. – P. 1124-1127.
- 93.Tchaikovskaya O.N., Karetnikova E.A., Sokolova I.V., Mayer G.V., Shvornev D.A. The phototransformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid under KrCl and XeBr excilamps irradiation in water // *Photochem. Photobiol.* – 2012. – V. 228. – P. 8-14.
- 94.Gomez M., Murcia M.D., Gomez J.L., Matafonova G., Batoev V., Christofi N. Testing a KrCl excilamp as new enhanced UV source for 4-chlorophenol degradation: experimental results and kinetic model // *Chem. Eng. Process.* – 2010. – V. 49. – P. 113-119.
- 95.Gomez M., Murcia M.D., Gómez E., Gómez J.L., Christofi N. Degradation of phenolic pollutants using KrCl and XeBr excilamps in the presence of dye: a comparative study // *Desalination*. – 2011. – V. 274. – P. 156-163.
- 96.The Handbook of Environmental Chemistry. V. 2. Environmental Photochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2005, 481 p.

- 97.Kwan Y., Chu W. Photooxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ferrous oxalate-mediated system // Water Sci. Technol. – 2004. – V. 49. – P. 117-122.
- 98.Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Acero J. L., Rubio F. J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes // Chemosphere. – 2000. – V. 41. – P. 1271-1277.
- 99.Murcia M.D., Gomez M., Gomez E., Gomez J.L., Christofi N. Photodegradation of congo red using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier discharge excilamps: a kinetics study // Desalination. – 2011. – V. 281. – P. 364-371.
100. Murcia M.D., Gomez M., Gomez E., Gomez J.L., Hidalgo A.M., Christofi N. A new substrate and by-product kinetic model for the photodegradation of 4-chlorophenol with KrCl exciplex UV lamp and hydrogen peroxide // Chem. Eng. J. – 2012. – V. 187. – P. 36-44.