

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 535.71

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КИНЕТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРОФОРМА В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ© 2019 г. З. И. Искендерова^{а,*}, М. А. Курбанов^а^аИнститут радиационных проблем Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан

*e-mail: zenfira_iskenderova@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

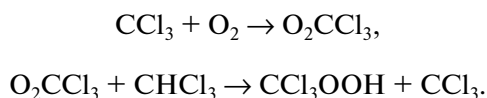
Изучен радиолиз водных растворов хлороформа (10^{-3} – 10^{-2} М) в присутствии растворенного кислорода с целью установления цепного режима разложения хлороформа. В качестве продуктов радиолиза водных растворов хлороформа идентифицированы CO_2 , H_2 , H_2O_2 и хлорированные углеводороды — дихлорметан и дихлорэтан. Изучены изменения рН показателя и ХПК от поглощенной дозы для радиолиза водного раствора хлороформа с концентрацией 4.2×10^{-2} М. Установлено, что с ростом дозы происходит уменьшение рН-показателя и ХПК, что свидетельствует о разложении органических соединений и образования кислот. Показано, что радиационно-химические выходы разложения хлороформа зависят от его начальной концентрации. При $\geq 4.2 \times 10^{-2}$ М они находятся в пределах 52–245 молек./100 эВ. На основе полученных данных с учетом имеющихся литературных значений констант скоростей элементарных реакций была составлена формально-кинетическая схема процессов, протекающих при γ -радиолизе водных растворов хлороформа.

Ключевые слова: хлороформ, ионизирующее излучение, радиационно-химические выходы, цепное разложение

DOI: 10.1134/S0044453719010126

Использование хлора с целью дезинфекции питьевой воды приводит к образованию токсичных хлорсодержащих углеводородных примесей, в основном хлороформа. В настоящее время используются разные методы для удаления хлороформа из водных сред, включающие применение физических методов, таких как УФ-свет, его комбинации с озоном [1, 2], ультразвуковое облучение и др. Перспективным является применение ионизирующего излучения для очистки воды от хлороформа, в котором разложение хлороформа инициируется первичными частицами радиолиза воды — атомов Н, радикалов ОН и $e_{\text{гидр}}$ [3–5].

В данной работе изучен радиолиз водных растворов хлороформа при его концентрациях (10^{-3} – 10^{-2} М) и в присутствии растворимого кислорода с целью установления цепного режима разложения хлороформа. Исходной предпосылкой поставленной задачи является возможность цепного разложения хлороформа в присутствии кислорода, включающие реакции [6]



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы хлороформа (0.03, 0.5, 0.7 и 1.0%) облучались γ -излучением от изотопа ^{60}Co в статических условиях в стеклянных ампулах при комнатной температуре. Образцы облучались в диапазоне поглощенной дозы (4.3–43 кГр) и мощности дозы 0.6 Гр/с.

Измерение рН-показателя проводили рН метром, химическое потребление кислорода (ХПК) по методике перманганатной окисляемости углеводородов и CO_2 — хроматографически, H_2O_2 — титрованием.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве продуктов радиолиза водных растворов хлороформа идентифицированы CO_2 , H_2 ,

Таблица 1. Изменения рН показателя и ХПК от поглощенной дозы для радиолиза водного раствора хлороформа с концентрацией 4.2×10^{-2} М

Д, кГр	0	4.3	8.6	13	43
рН	7	4.6	3.9	3.5	2.3
ХПК, мгО/л	170	153	120	105	53

Таблица 2. Начальные параметры расчета

J , (Гр/с)	0.6
$G_{\text{ОН}}$, молек./100 эВ	2.7
$G_{\text{Н}}$, молек./100 эВ	0.6
$G_{\text{с}}$, молек./100 эВ	2.6
N , М	$0.25 \times 10^{-2} - 8.3 \times 10^{-2}$
$N(\text{O}_2)$, М	2.7×10^{-4}
T , К	298

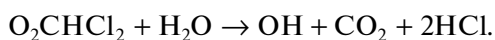
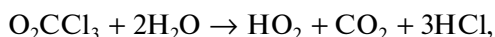
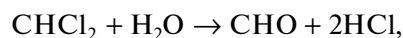
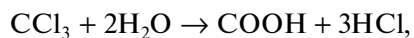
H_2O_2 и хлорированные углеводороды — дихлорметан и дихлорэтан.

В табл. 1 проведены данные по изменению рН показателя и ХПК от поглощенной дозы для радиолиза водного раствора хлороформа с концентрацией 4.2×10^{-2} М.

Как видно, с ростом дозы происходит уменьшение рН-показателя и ХПК, что свидетельствует о разложении органических соединений и образования кислот. Из кинетической кривой изменения концентрации CO_2 , H_2 , H_2O_2 в зависимости от поглощенной дозы определены их радиационно-химические выходы образования, которые равны 7.2, 1.3, 3 молек./100 эВ соответственно для CO_2 , H_2 , H_2O_2 . В отличие от газообразных продуктов, образование H_2O_2 в зависимости от поглощенной дозы имеет экстремальный характер с максимальной концентрацией H_2O_2 при дозе 14 кГр.

На основе полученных данных с учетом имеющихся литературных значений констант скоро-

стей элементарных реакций была составлена формально-кинетическая схема процессов, протекающих при γ -радиолизе водных растворов хлороформа. Формально-кинетическая схема включает элементарные реакции с участием первичных частиц радиолиза воды (38 реакций) [7] и их реакции с молекулами хлороформа и продуктами его превращения (24 реакций), а также реакций гидролиза хлорсодержащих продуктов (промежуточных и конечных 6 реакций) с образованием CO_2 и HCl



Начальные параметры расчета приведены в табл. 2. Формально-кинетическая схема приведена в табл. 3. Рассчитаны кинетики образования, как активных частиц, так и молекулярных продуктов радиолиза (табл. 4).

Результаты расчета приведены на рисунке 1, где представлены изменения концентрации хлороформа от времени облучения при его разных начальных концентрациях.

Из сравнения экспериментов и расчетных данных установлено, что модель чувствительна к константе скорости гидратированных электронов с молекулами хлороформа, так как при $k = 3 \times 10^{10} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ расхождение между расчетным и экспериментальным значениям по скорости раз-

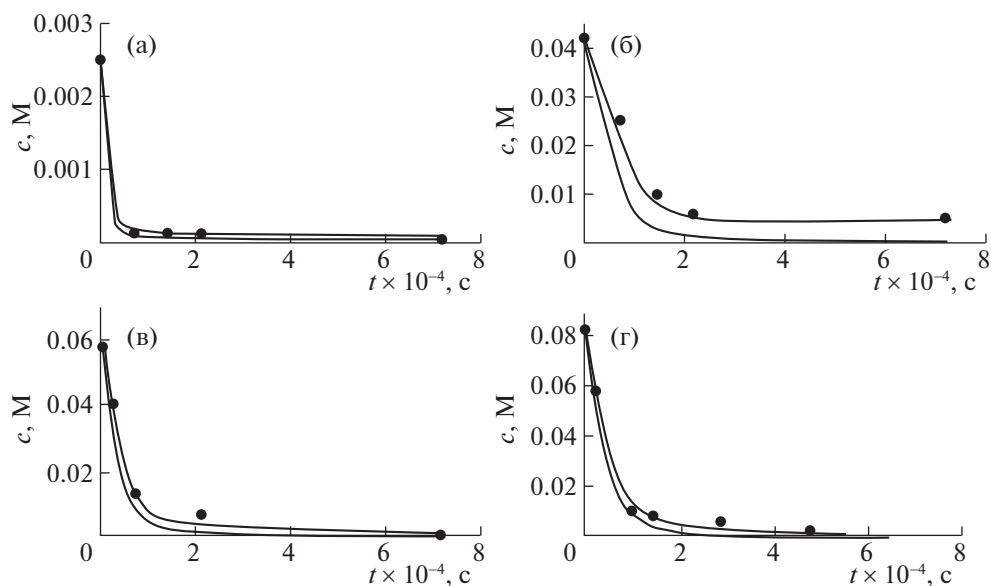


Рис. 1. Зависимости концентрации хлороформа от времени облучения при: 2.5×10^{-3} (а), 4.2×10^{-2} (б), 5.8×10^{-2} (в), 8.3×10^{-2} М (г); точки — экспериментальные данные, кривая — расчет, $J = 0.6$ Гр/с, $T = 300$ К.

Таблица 3. Формально-кинетическая схема [8–10]

Элементарные реакции	k , 1/с, л/(мол с)	Элементарные реакции	k , 1/с, л/(мол с)
$\text{H}_2\text{O} = \text{O} > \text{OH}$,	$3.02\text{e}-07$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^- = \text{H}_2\text{O}_2$,	$2\text{e}+10$
$\text{H}_2\text{O} = \text{O} > \text{H}$,	$6.7\text{e}-08$	$\text{H} + \text{OH}^- = \text{e} + \text{H}_2\text{O}$,	$3\text{e}+10$
$\text{H}_2\text{O} = \text{O} > \text{e}^-$,	$2.91\text{e}-08$	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^- = \text{O}_2 + \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$,	0.3
$\text{H}_2\text{O} = \text{O} > \text{H}_2$,	$5.03\text{e}-09$	$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}$,	16
$\text{H}_2\text{O} = \text{O} > \text{H}_2\text{O}_2$,	$7.8\text{e}-09$	$\text{OH} + \text{CHCl}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_3$,	$5\text{e}+06$
$\text{H}_2\text{O} = \text{O} > \text{H}_3\text{O}^+$,	$3.02\text{e}-08$	$\text{H} + \text{CHCl}_3 = \text{H}_2 + \text{CCl}_3$,	$7.8\text{e}+07$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$,	$1.4\text{e}+11$	$\text{e}^- + \text{CHCl}_3 = \text{CHCl}_2 + \text{Cl}^-$,	$1\text{e}+10$
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$,	$2.52\text{e}-05$	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 = \text{CCl}_3\text{CHCl} + \text{H}_2\text{O}$,	$1\text{e}+06$
$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$,	$3.74\text{e}+07$	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 = \text{CCl}_3\text{CHCl} + \text{H}_2$,	$1\text{e}+07$
$2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$,	$5.3\text{e}+09$	$\text{e}^- + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 = \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}^-$,	$1\text{e}+10$
$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$,	$1.4\text{e}+10$	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$,	$9\text{e}+07$
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,	$3.82\text{e}+07$	$\text{H} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_2 + \text{H}_2$,	$4\text{e}+06$
$\text{OH} + \text{HO}_2^- = \text{HO}_2 + \text{OH}^-$,	$5\text{e}+09$	$\text{e}^- + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}^-$,	$6\text{e}+09$
$\text{OH} + \text{O}_2^- = \text{O}_2 + \text{OH}^-$,	$9.96\text{e}+09$	$\text{CCl}_3 + \text{O}_2 = \text{CCl}_3\text{O}_2$,	$4.7\text{e}+09$
$\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$,	$7\text{e}+09$	$\text{CCl}_3\text{O}_2 + \text{CHCl}_3 = \text{CCl}_3\text{OOH} + \text{CCl}_3$,	$1\text{e}+04$
$\text{OH} + \text{e} = \text{OH}^-$,	$3\text{e}+10$	$2\text{CCl}_3 = \text{C}_2\text{Cl}_6$,	$3.7\text{e}+08$
$\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$,	$2\text{e}+10$	$2\text{CHCl}_2 = \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$,	$1\text{e}+08$
$\text{H} + \text{O}_2^- = \text{HO}_2^-$,	$2\text{e}+10$	$\text{CHCl}_2 + \text{CHCl}_3 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_3$,	$1\text{e}+08$
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$,	$2\text{e}+10$	$\text{CHCl}_2 + \text{O}_2 = \text{HClO} + \text{COCl}$,	$4.7\text{e}+09$
$2\text{H} = \text{H}_2$,	$7.9\text{e}+09$	$\text{COCl} + \text{CHCl}_3 = \text{COCl}_2 + \text{CHCl}_2$,	$1\text{e}+04$
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$,	$3.44\text{e}+07$	$2\text{CCl}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{O}_2 + \text{O}_2$,	$1\text{e}+08$
$\text{e}^- + \text{O}_2 = \text{O}_2^-$,	$1.94\text{e}+10$	$\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{CO}_2$,	$1\text{e}+05$
$\text{e}^- + \text{O}_2^- = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$,	$1.3\text{e}+10$	$\text{CCl}_3\text{OOH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{HClO} + \text{CO}_2$,	$1\text{e}+06$
$\text{e}^- + \text{HO}_2 = \text{HO}_2^-$,	$2\text{e}+10$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- = \text{HCl}$,	$1\text{e}+06$
$\text{e}^- + \text{H} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$,	$2.5\text{e}+10$	$\text{HCl} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$,	$1\text{e}+10$
$\text{e}^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}^-$,	$1.14\text{e}+10$	$\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CHO} + 2\text{HCl}$,	$1\text{e}-04$
$\text{e}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}$,	$2.3\text{e}+10$	$\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + \text{H}$,	$1\text{e}-04$
$2\text{e}^- = \text{H}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}^-$,	$5.6\text{e}+09$	$\text{CCl}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{PrA} + \text{HCl}$,	$1\text{e}-05$
$\text{HO}_2 + \text{O}_2^- = \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$,	$9.5\text{e}+07$	$^*\text{CCl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{CO}_2$,	$1\text{e}-05$
$2\text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$,	$8.1\text{e}+05$	$^*\text{CCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{COOH} + 3\text{HCl}$,	$1\text{e}-05$
$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$,	3.7	$^*2\text{COOH} = \text{HOOC}\text{COOH}$,	$1\text{e}-05$
$\text{HO}_2 = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^-$,	$7\text{e}+05$	$^*2\text{COOH} = \text{HCOOH} + \text{CO}_2$,	$5\text{e}+08$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^- = \text{HO}_2$,	$4.5\text{e}+10$	$^*\text{CHCl}_2 + \text{O}_2 = \text{CHCl}_2\text{O}_2$,	$1\text{e}+07$
$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$,	0.0356	$^*\text{CHCl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$	$1\text{e}+05$

Примечание. Значения констант скоростей реакций (k), обозначенные звездочкой выбраны нами по аналогии с литературными данными [10].

Таблица 4. Продукты радиолиза водных растворов хлороформа, включенные в кинетическую модель

Активные частицы	Молекулярные продукты
ОН	CHCl ₃
Н	CH ₂ Cl ₂
е ⁻	H ₂
H ₃ O ⁺	H ₂ O ₂
ОН ⁻	C ₂ H ₆
O ₂ ⁻	CO ₂
CCl ₃	HCl
CHCl ₂	H ₂ O
Cl ⁻	O ₂
HO ₂	C ₂ H ₂ Cl ₄
HO ₂ ⁻	CH ₂ Cl ₂
CCl ₃ CHCl	C ₂ Cl ₆
C ₂ H ₂ Cl ₃	HCIO
CH ₂ Cl	COCl ₂
CCl ₃ O ₂	HCOOH
CCl ₃ OOH	HOOCOOH
COCl	PrA
CHO	
COOH	
CCl ₂ O ₂	
CHCl ₂ O ₂	

Таблица 5. Радиационно-химические выходы разложения хлороформа (молек./100 эВ) при его разных начальных концентрациях (C) в водном растворе (δ – отклонение)

C, М	G _{экс}	G _{расч}	δ, %
2.5 × 10 ⁻³	6.5	6.5	0
4.2 × 10 ⁻²	51.6	72.2	40
5.8 × 10 ⁻²	168	180	7
8.3 × 10 ⁻²	245	267.8	9

ложения хлороформа составляет 37%, а при $k = 1 \times 10^{10} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ уменьшается до 4%.

Из начальных частей кинетических кривых определены значения радиационно-химических выходов разложения хлороформа при его разных начальных концентрациях, которые представлены в табл. 5. Как видно из табл. 5, радиационно-

химические выходы разложения хлороформа зависят от его начальной концентрации. При $\geq 4.2 \times 10^{-2} \text{ М}$ они находятся в пределах 52–245 молек./100 эВ, что намного больше значения начальных выходов активных частиц при радиолизе воды ($G_{\text{экс}}/G_0 \sim 40$), где $G_0 = G_{\text{ОН}} + G_{\text{Н}} + G_{\text{гид}} = 6$) [6]. Полученные значения указывают на цепное разложение хлороформа при концентрациях $\geq 4.2 \times 10^{-2} \text{ М}$ и постоянной концентрации адсорбированного кислорода ($\sim 2.7 \times 10^{-4} \text{ М}$).

Предложенная кинетическая модель согласуется с экспериментальными значениями радиационно-химического выхода. Отклонение их значений при выбранной схеме элементарных реакций находится в пределах 7–40%, и уменьшается с ростом концентрации хлороформа в режиме цепной реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dwivedi A.H., Pande U.C. // Scientific Reviews & Chemical Communications. 2012. V. 2(1). P. 41.
2. Naffrechoux E., Combet E., Fanget B., Petrier C. // Water Research. 2003. Apr. 37(8). P. 1948–1952.
3. Rezanoff B.J., Mccallum K.J., Woods R.J. Radiolysis of aqueous chloroform solutions, Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan. June, 1969.
4. Mak F.T., Zele S.R., Cooper W.J. et al. Kinetic modeling of carbon tetrachloride, chloroform and methylene chloride removal from aqueous solution using the electron beam process. Drinking Water Research Center, Florida International university, Miami, FL.33124, U.S.A and High Voltage Environmental Applications, Inc, 9562 Doral Boulevard, Miami, FL 33178, U.S.A, April 1996. P. 219.
5. Cooper W.J., Cadavid E., Nickelsen M.G. et al. // J. American Water Works Association. 1993. V. 85. № 9. Water Treatment Laboratories (September 1993). P. 106.
6. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1987.
7. Бугаенко В.Л., Бяков В.М. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 6. С. 407.
8. Buxton G., Greenstock C., Helman W., Ross A. // J. of Physical and Chemical Reference Data. 1988. V. 17. P. 513–886.
9. Ross A.B., Mallard W.G., Helman W.P. et al. 1994. NDRL–NIST Solution Kinetics Database Version 2.0. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
10. Lateef A.B., Hyne J.B. Effect of pressure on the rates of hydrolysis of allyl chlorides. Department of Chemistry. The University of Calgary, Calgary, Alberta October, 1968.