

УДК 542.943-92:628.349

ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. Н. А. Иванцова*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия*

**E-mail: ivantsova.natalya@gmail.com*

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Исследованы процессы окисления формальдегида в водной среде при индивидуальном и совместном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксида водорода. Установлено, что максимальные степени и скорости окисления наблюдаются при фотоокислении в присутствии пероксида водорода и достигают 99%. Доказано, что на получение высоких степеней окисления оказывают влияние исходные концентрации формальдегида и пероксида водорода. Предложен возможный механизм окисления формальдегида при фотоллизе его водного раствора.

Ключевые слова: фотоокисление, формальдегид, продукты деструкции, пероксид водорода

DOI: 10.31857/S0023119321030050

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Все чаще отмечается и обсуждается пагубное влияние формальдегида на окружающую среду. Это вещество вызывает серьезные загрязнения и отравляет живые организмы. Также, учитывая тот факт, что данное соединение внесено в список веществ, представляющих канцерогенную опасность для человека, разработка новых методов очистки, направленных на предотвращение поступления формальдегида в окружающую среду, имеет актуальное значение.

Традиционные методы очистки природных и сточных вод, содержащих микрозагрязнители (в частности формальдегид) в большинстве случаев малоэффективны, а такие методы как, например, сорбция обладают избирательной эффективностью [1].

В связи с этим, эффективными следует признать способы очистки воды от формальдегида, основанные на процессах окислительной деструкции. Усовершенствованные окислительные методы (Advanced Oxidation Methods – АОМs) [2, 3] в последнее время находят широкое применение в решении проблем очистки сточных вод от органических соединений. В основе таких процессов лежат реакции окислительной деструкции, инициированные гидроксильными радикалами [4], которые, в свою очередь, или дополнительно увеличивают скорость реакции окисления или, наоборот, выступают в качестве поглотителей радикалов и существенно снижают эффек-

тивность деструкции органического соединения. К АОМs относится совместное действие ультра-звука с УФ-излучением, пероксидом водорода, озоном, сочетанием O_3/H_2O_2 , $O_3/УФ$, $УФ/H_2O_2$, H_2O_2 + катализатор, электрохимическое действие совместно с озонированием, каталитическое, фотокаталитическое озонирование, гетерогенные фотокаталитические процессы, а также различные комбинации этих методов [2–5].

Кроме того, для оценки перспективы использования АОМs технологий необходимо расширить базу данных (как теоретических, так и экспериментальных) относительно условий получения максимальных синергетических эффектов действия индивидуальных окислителей (в частности, пероксида водорода и УФ-излучения) на органические примеси, способов их сочетания в одном технологическом процессе, положения метода в технологической схеме [6].

При окислении большинства сложных органических соединений (в частности фенола) происходит образование формальдегида как одного из основных продуктов деструкции. Природа продуктов деструкции представляет особый интерес, поскольку даже при полном разложении основного вещества они будут определять качество очистки [7]. В большинстве работ по окислению любого рода органических соединений в большей степени уделяют внимание деструктивной способности его, нежели изучению образующихся продуктов разложения. Но в работах [7–11] показано, что при окислительной

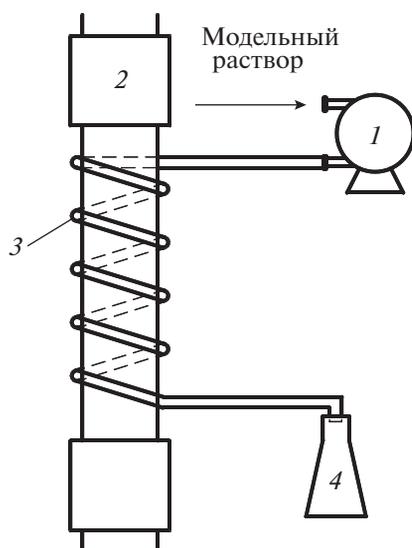


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа ДРБ-8; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приемник.

деструкции, например, фенола или поверхностно-активных веществ (**ПАВ**) или активных фармацевтических субстанций (**АФС**) в водных растворах, с течением времени происходит накопление одноосновных карбоновых кислот и формальдегида.

Целью данной работы было исследование деструкции формальдегида в водном растворе при индивидуальном воздействии ультрафиолетового излучения и комбинации ультрафиолетового излучения и пероксида водорода и сравнение этих результатов с данными работы [8] по деструкции фенола в идентичных условиях с целью выяснения механизмов протекающих процессов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования по окислительной деструкции модельных растворов формальдегида (СНОН) проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1 и подробно описана в работе [8]. С помощью перистальтического насоса раствор формальдегида (концентрация варьировалась в диапазоне 0.095–1.1 мг/л, т.е. 0.0032–0.0367 ммоль/л) поступает в

УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8 и очищенный раствор попадает в приемник. Минимальная интенсивность излучения УФ-ламп на длине волны 254 нм составляет $E_{\min} = 0.02535 \text{ Вт/см}^2$. Время контакта жидкости с зоной облучения (τ , с) варьировали в диапазоне от 2 до 20 с. Для интенсификации процесса фотоокисления в обрабатываемые растворы вводили микродобавки пероксида водорода с концентрацией в пробе в диапазоне от 0.176 до 3.52 ммоль/л.

Массовую концентрацию формальдегида определяли фотометрическим методом, который основан на образовании в присутствии ионов аммония окрашенного в желтый цвет продукта реакции формальдегида с ацетилацетоном [12]. Концентрацию одноосновных карбоновых кислот (в пересчете на муравьиную кислоту) определяли по цветной реакции данных соединений с м-ванадат аммония [13]. Для нахождения скоростей окислительной деструкции формальдегида проводилась обработка кинетических кривых разложения с использованием программного обеспечения пакета Origin 8.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [8] выявлен предположительный механизм окисления фенола при совместном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксида водорода ($\text{УФ/Н}_2\text{О}_2$), из которого следует, что основными продуктами окислительной деструкции фенола являются формальдегид и одноосновные карбоновые кислоты, причем, вероятно, формальдегид (в дополнение к НСО_3^-) является конечным продуктом деструкции.

Экспериментально определено, что окислительная деструкция формальдегида при синергетическом воздействии УФ-излучения и пероксида водорода ($\text{УФ/Н}_2\text{О}_2$) (табл. 1) значительно выше, чем при индивидуальном воздействии. Уже в начальный момент времени степень окисления (α) возрастает почти до 100%.

Концентрация (доза) реагентов оказывает существенное влияние на любой процесс очистки воды, в том, числе на процессы окисления. Найдено (рис. 2 и табл. 2), что при увеличении концен-

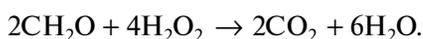
Таблица 1. Максимальные степени окисления формальдегида (Сн=variог) при различных типах воздействия; $[\text{Н}_2\text{О}_2] = 3.52 \text{ ммоль/л}$

Исходная концентрация формальдегида, мкмоль/л	Тип воздействия		
	только $\text{Н}_2\text{О}_2$	только УФ	УФ/ $\text{Н}_2\text{О}_2$
3.3	14	55	99
10	9	42	97
20	7	35	95

трации пероксида водорода максимальные степень и скорость окисления формальдегида возрастают.

При концентрации пероксида водорода меньше 1 ммоль/л, возрастание степени окисления во времени происходит постепенно. При концентрациях, превышающих 1 ммоль/л, степень окисления резко увеличивается в течение первых секунд, что говорит о быстрой деструкции формальдегида.

Согласно стехиометрической реакции концентрация пероксида водорода, необходимая для полного окисления формальдегида до диоксида углерода и воды с концентрацией 20 мкмоль/л равна 0.08 ммоль/л.



Доказано, что стехиометрической концентрации пероксида водорода недостаточно для полного окисления формальдегида. В связи с этим, необходимо создание избыточной концентрации пероксида водорода, что позволит увеличить выход гидроксильных радикалов (ОН•).

При использовании технологии УФ/Н₂О₂ на образование радикалов ОН• и окисление расходуется около 10% от введенной дозы пероксида водорода. Избыточная концентрация Н₂О₂ необходима для повышения вероятности поглощения УФ-излучения молекулами Н₂О₂. В свою очередь оставшийся пероксид водорода необходимо удалять до уровня концентраций ≤0.1 мг/л, например, с помощью фильтрации через активированный уголь.

Процесс разложения органических соединений различен. Состав промежуточных продуктов окисления того или иного органического соединения зависит от строения молекулы. Так, например, при окислении фенола во всех случаях первой стадией является отрыв атома водорода от окси-группы фенола с последующим раскрытием ароматического ядра и образованием сравнительно малотоксичных производных непредельных альдегидов и кислот [14]. Также, например, при окислении ПАВ происходит ряд последовательных реакций с образованием кислот, спиртов и альдегидов, например, при озонировании алкилбензолсульфонатов согласно [10, 14] происходит образование озонидов, формальдегидов, органических кислот (в том числе муравьиной) и углекислот.

Таким образом, механизм окисления формальдегида имеет важное представление. Экспериментально обнаружено (рис. 3), что при совместном воздействии УФ-излучения и пероксида водорода кинетика образования суммы одноосновных карбоновых кислот (в пересчете на муравьиную кислоту) описывается кривой с выраженным максимумом. Экстремальный характер зависимости может быть связан с тем, что карбоновые кислоты не

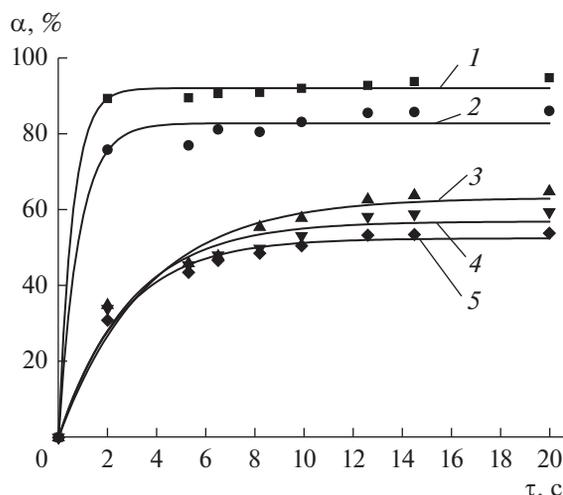
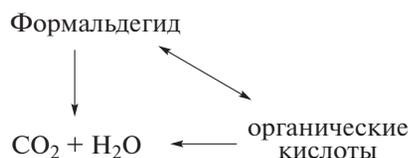


Рис. 2. Зависимость степени окисления формальдегида (Сн = 20 мкмоль/л) при совместном воздействии пероксида водорода и УФ-излучения. 1 – [Н₂О₂] = 3.52 ммоль/л; 2 – [Н₂О₂] = 1.76 ммоль/л; 3 – [Н₂О₂] = 0.88 ммоль/л; 4 – [Н₂О₂] = 0.44 ммоль/л; 5 – [Н₂О₂] = 0.18 ммоль/л.

являются конечными продуктами деструкции в системе УФ/Н₂О₂.

Предположительный механизм окисления формальдегида при совместном воздействии УФ-излучения и пероксида водорода, схематично можно представить следующим образом:



Из схемы видно, что часть формальдегида окисляется до углекислоты и воды, часть до одноосновной карбоновой кислоты, которая, в свою очередь, может либо перейти обратно в формальдегид, либо окислиться до диоксида углерода и воды, которые являются конечными продуктами окис-

Таблица 2. Максимальные степени и скорости окисления формальдегида (Сн = 20 мкмоль/л) при различных дозах пероксида водорода при воздействии УФ/Н₂О₂

Концентрация Н ₂ О ₂ , ммоль/л	Максимальная степень окисления, %	Скорость окисления, мкмоль/л · с
0.18	54	3.2
0.44	60	3.8
0.88	65	3.6
1.76	86	20.2
3.52	95	32.4

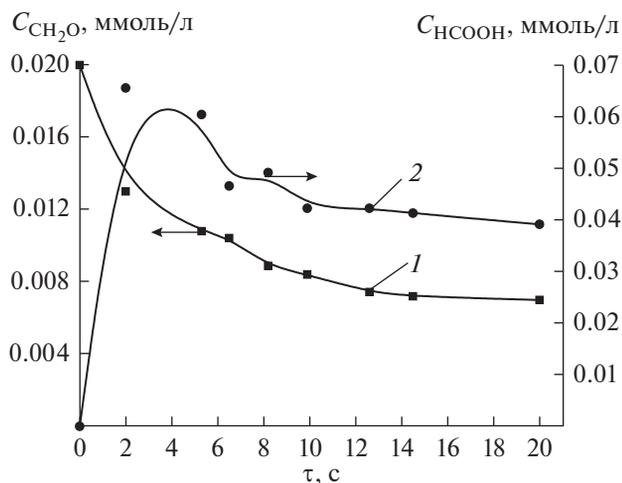
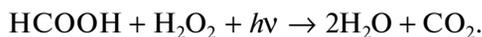
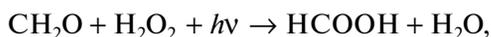


Рис. 3. Кинетика деструкции формальдегида (1) и образования одноосновных карбоновых кислот (в пересчете на муравьиную кислоту) (2) при совместном воздействии УФ/Н₂О₂ ([Н₂О₂] = 0.88 ммоль/л).

лительной деструкции формальдегида. Реакционно это может выглядеть следующим образом:



Таким образом, соотнеся данные в работе [8] с полученными результатами по окислению формальдегида в системе УФ/Н₂О₂ полная деструкции фенола до диоксида углерода и воды происходит через образование промежуточных продуктов — одноосновных карбоновых кислот и формальдегида, при этом формальдегид в большей степени является конечным продуктом окисления. Процесс трансформации кислот в альдегиды при окислении фенола не наблюдали, вероятно, так как, система УФ/Н₂О₂ является проточной и основное количество активных радикалов расходуется на реакции с исходным веществом, который разлагается более эффективно и непрерывно вводится в систему.

ВЫВОДЫ

Совокупность представленных данных показывают несомненные преимущества применения для окисления формальдегида систему УФ/Н₂О₂ по сравнению с индивидуальным воздействием. При фотоокислении водного раствора формальдегида в присутствии пероксида водорода принимают участие активные частицы, которые позволяют увеличить скорости процессов деструкции, т.е. снизить энергозатраты и повысить эффективность очистки. Особую роль в окислительных процессах формальдегида играет концентрация введенных микродобавок, таких как пероксида водорода. Экспериментально обнаружено, что при фотоокислении формальдегида происходит образование промежуточных продуктов — одноосновных карбоновых кислот, которые в свою очередь при соблюдении условий: высокие концентрации активных частиц и большее время воздействия, деструктируют в диоксид углерода и воду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кармазинов Ф.В. Ультрафиолетовые технологии в современном мире. Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2012. 392 с.
2. Poyatos J.M., Hontoria E., Osorio E. // Water Air and Soil Pollution. 2010. V. 205. № 1–4. P. 187.
3. Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. // Ozone Science and Engineering. 1987. V. 9. P. 335.
4. Желовицкая А.В., Ермолаева Е.А., Дресвянников А.Ф. // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 6. С. 211.
5. Tufail A., Price W.E., Hai F.I. // Chemosphere. Elsevier Ltd. 2020. V. 260. P. 127.
6. Гончарук В.В. Наука о воде. Киев.: НПП "Издательство "Наукова думка" НАН Украины", 2010. 511 с.
7. Гриневиц В.И., Пластилина Н.А., Рыбкин В.В., Бубнов А.Г. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 2. С. 182.
8. Иванцова Н.А., Паничева Д.А., Кузнецов О.Ю. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 13.
9. Иванцова Н.А., Петрищева М.С. // Вода: Химия и Экология. 2013. № 10. С. 90.
10. Иванцова Н.А., Шепелева О.Н. // Водоочистка. 2013. № 2. С. 27.
11. Иванцова Н.А., Емжина В.В., Кручинина Н.Е., Ахтямова А.И. // Вода. Химия и экология. 2017. № 7. С. 81.
12. ПНД Ф 14.1;2.97-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных и очищенных сточных вод. Москва. 1997. 11 с.
13. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
14. Шевченко А.И., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В. Окислители в технологии водообработки. Киев.: Наукова Думка, 1978. 177 с.