

Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*

Published in the Russian Federation  
European Researcher  
Has been issued since 2010.  
ISSN 2219-8229  
E-ISSN 2224-0136  
Vol. 78, No. 7-1, pp. 1216-1236, 2014

DOI: 10.13187/issn.2219-8229  
[www.erjournal.ru](http://www.erjournal.ru)



Chemical sciences

Химические науки

UDC 54

### Radiolysis and Photolysis of Water Solutions of Phenol

Khagani F. Mamedov

Institute of Radiation Problems of the National Academy of Sciences, Republic of Azerbaijan  
Az1143, Baku-143, H. Javid Ave, 113  
PhD, Leading researcher  
E-mail: iradam@rambler.ru

**Abstract.** The kinetics of phenol transformation products. Radiolysis and photolysis of water solutions. Speed increase effects during phenol transformation are determined when molecular oxygen is added. Here we assess the thermo dynamical parameters of basic reactions and limiting stage of process. Courses of reaction and new mechanisms of relevant radiolytical and photolytical processes are identified.

**Keywords:** radiolysis and photolysis of water solutions of phenol; molecular oxygen; active chlorine; the process mechanisms.

**Введение.** Фенолы обнаруживаются в водах, выбрасываемых заводами переработки горючих сланцев, нефти, анилиновых красок, пластмасс, фармацевтической химии. В результате действия ионизирующего излучения радиоактивных изотопов и УФ-света в присутствии атмосферного воздуха процесс окисления органических примесей, в том числе и фенола в воде, может стать весьма эффективным процессом.

Существующие сведения о радиолитическом окислении фенола в водных растворах изложены в основном в работах сотрудников НИ--20], а также сведения о фотолитических и плазмолитических процессах изложены в публикациях [1, 2, 5, 7, 15, 17].

Сравнительный анализ существующих данных с результатами данной исследовательской работы приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

#### Сравнение литературных данных по фотолизу фенольных растворов с полученными результатами данной исследовательской работы

Инициатор	$I_{hv}=2,8 \cdot 10^{15} \text{ЭВ} / \text{г} \cdot \text{сек}$	$I_{hv}=3,2 \cdot 10^{15} \text{ЭВ} / \text{г} \cdot \text{сек}$	$I_{hv}=3,2 \cdot 10^{15} \text{ЭВ} / \text{г} \cdot \text{сек}$	$I_{hv}=3,2 \cdot 10^{15} \text{ЭВ} / \text{г} \cdot \text{сек}$	$I_{hv}=3,2 \cdot 10^{15} \text{ЭВ} / \text{г} \cdot \text{сек}$
Система	PhOH+воздух [155]	PhOH (без O <sub>2</sub> )	PhOH+воздух	PhOH+барботаж	PhOH+барботаж воздухом

				ВОЗДУХ ОМ	
$C_{\text{PhOH}}$	$10^{-4}$ М (10 мг/л)	$2 \cdot 10^{-2}$ М (1880 мг/л)	$2 \cdot 10^{-2}$ М (1880 мг/л)	0,1 М (9400 мг/л)	0,05 М (4700 мг/л)
$W_{\text{-PhOH}}$	$6 \cdot 10^{-6}$ М/час (0,6 мг/л·час или $6 \cdot 10^{15}$ молек./0,01л·10мин)	$7 \cdot 10^{-4}$ М/час ( $7 \cdot 10^{17}$ молек./0,01л·10мин.)	$3,6 \cdot 10^{-2}$ М/час ( $3,6 \cdot 10^{19}$ молек./0,01л·10мин.)	$8,4 \cdot 10^{-2}$ М/час ( $8,4 \cdot 10^9$ молек./0,01л·10мин)	$6 \cdot 10^{-2}$ М/час ( $6 \cdot 10^{19}$ молек./0,01л·10мин.)
		$v = 3,6 \cdot 10^{-2} / 7 \cdot 10^{-4} = 51$			
		$W_{\text{+димер}} = 3 \cdot 10^{-4}$ М/час	$W_{\text{+димер}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М/час $W_{\text{+геломер}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М/час		
Добавка к системе					+0,012 М $\text{CaOCl}_2$ $W_{\text{-PhOH}} = 3 \cdot 10^{-2}$ М/час +0,025 М $\text{CaOCl}_2$ $W_{\text{-PhOH}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ М/час
Инициатор	$I_{\text{hv}} = 2,8 \cdot 10^{15}$ ЭВ/Г·сек				
Система	PhOH+воздух + $\text{H}_2\text{O}_2$ [156]				
$C_{\text{PhOH}}$	$10^{-4}$ М (10 мг/л)				
Добавка к системе $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$10^{-4}$ М (3,4 мг/л)				
$W_{\text{-PhOH}}$	$1,45 \cdot 6 \cdot 10^{-6}$ М/час = $8,7 \cdot 10^{-6}$ М/час				
Добавка к системе $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$3 \cdot 10^{-3}$ М (102 мг/л)				
$W_{\text{-PhOH}}$	$16 \cdot 8,7 \cdot 10^{-6} = 1,39 \cdot 10^{-4}$ М/час				
Увеличение $W_{\text{-PhOH}}$ зависимости от $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$1,39 \cdot 10^{-4} / 8,7 \cdot 10^{-6} = 16$				

Таблица 2

**Сравнение литературных данных радиолитического разложения фенольных растворов с полученными результатами данной исследовательской работы**

Система	Инициатор	$C_{\text{PhOH}}$ , М, (мг/л)	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ , М, (мг/л)	$\text{C}_{\text{KMnO}_4}$ , М, (мг/л)	$\text{C}_{\text{CaOCl}_2}$ , М	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ , (т.е. без $\text{O}_2$ )	$G_{\text{-PhOH}}$ (молек./100ЭВ)	$W_{\text{-PhOH}}$	$G_{\text{продукт}}$ , молек./100 ЭВ ( $W_{\text{продукт}}$ , моль/час или мг/л·час/)
PhOH+ $\text{H}_2\text{O}$ +воздух (открытая ампула)	$I_{\gamma} = 24 \div 0,7$ Рад/с ( $1,5 \cdot 10^{15} \div 4,1 \cdot 10^{13}$ ЭВ/Г·сек)	$10^{-4} \div 10^{-2}$ (10 ÷ 100)					3,0 ÷ 250 [31,32,66]		$G_{\text{ГХ}} = 2 \div 4$ ; $G_{\text{ПКХ}} = 0,1 \div 0,2$ $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,2$ ; $G_{\text{РЗ}} = 0,1 \div 0,2$ [32,66]
PhOH+ $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ - излучение	$10^{-3}$					0,5 [376]		

О+воздух		(100)					2,66 [424]		
PhOH+H <sub>2</sub> О (без O <sub>2</sub> )	γ - излучение	10 <sup>-3</sup> (100)					0,45 [424]		
PhOH+H <sub>2</sub> О +воздух	I <sub>γ</sub> =0,3Рад/с (1кРад/час)	5·10 <sup>-5</sup> ÷10 <sup>-4</sup> (0,5 ÷10)					1,8÷4,1[1 57]		
PhOH+H <sub>2</sub> О +воздух	I <sub>γ</sub> =10Рад/с (36кРад/час)	5·10 <sup>-5</sup> ÷10 <sup>-4</sup> (0,5 ÷10)					0,98÷2,4 [157]		
PhOH+H <sub>2</sub> О +воздух	I <sub>γ</sub> =4,4Рад/с (2,75·10 <sup>14</sup> эВ/г·сек)	10 <sup>-4</sup> (10)					1,75 [155]	2,7·10 <sup>-5</sup> М/час (2,7 мг/л·час)	G <sub>H2O2</sub> = 1,6 (молек/10 оэВ) W <sub>+</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =2,7·10 <sup>-5</sup> М/час; (0,92 мг/л·час); 4·10 <sup>-5</sup> М/2час; (1,4 мг/л·2час)
PhOH+H <sub>2</sub> О +воздух +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I <sub>γ</sub> =4,4Рад/с (2,75·10 <sup>14</sup> эВ/г·сек)	10 <sup>-4</sup> (10)	1·10 <sup>-4</sup> М (3,4 мг/л)				2,5 [157]		
			2,3·10 <sup>-3</sup> М (78,2 мг/л)				10,5 [157]		
			3,0·10 <sup>-3</sup> М (102 мг/л)				15±1,2 [156]		
PhOH +H <sub>2</sub> O+He (без O <sub>2</sub> )*	I <sub>γ</sub> =4,4Рад/с (2,75·10 <sup>14</sup> эВ/г·сек)	10 <sup>-4</sup> (10)					<5 [32,66]		G <sub>ГХ</sub> =3 [32, 66]
PhOH+ KMnO <sub>4</sub> +H 2O +воздух	I <sub>γ</sub> =4,4Рад/с (2,75·10 <sup>14</sup> эВ/г·сек)	10 <sup>-4</sup> (10)		3,8·10 <sup>-4</sup> М (60 мг/л)			30,5 [157]		
PhOH +H <sub>2</sub> O (без O <sub>2</sub> )*	I <sub>γ</sub> =71Рад/с (4,4·10 <sup>15</sup> эВ/г·сек)	0,01 (940)					0,56	1,5·10 <sup>-4</sup> М/час; (1,5·10 <sup>17</sup> молек./ 0,01 л·10 мин.)	
PhOH+H <sub>2</sub> О +воздух*	I <sub>γ</sub> =71Рад/с (4,4·10 <sup>15</sup> эВ/г·сек)	0,01 (940)					2,43	6,5·10 <sup>-4</sup> М/час (6,5·10 <sup>17</sup> молек./ 0,01 л·10 мин.)	

## Продолжение таблицы 2

Система	Инициатор	$C_{PhOH}$ , М, (мг/л)	$C_{H_2O_2}$ , М, (мг/л)	$C_{KMnO_4}$ , М, (мг/л)	$C_{CaOCl_2}$ , М	$C_{He}$ , (т.е. без $O_2$ )	$G_{PhOH}$ (мол ек/10 оэВ)	$W_{PhOH}$	$G_{продукт}$ , молек./1 оо эВ ( $W_{продукт}$ , моль/ча с /мг/л· час/)
PhOH+H <sub>2</sub> O +барботажа воздухом*	$I_{\gamma}$ =71Рад/с (4,4·10 <sup>15</sup> эВ /г·сек )	0,01 (940)					17,9	4,8·10 <sup>-3</sup> М/час (4,8·10 <sup>18</sup> молек./ 0,01л·10 мин.)	
PhOH+H <sub>2</sub> O (без O <sub>2</sub> ) *	$I_{\gamma}$ =71Рад/с (4,4·10 <sup>15</sup> эВ /г·сек )	0,05 (4700)					2,3	6,0·10 <sup>-4</sup> М/час (6,0·10 <sup>17</sup> молек./ 0,01л·10 мин.)	$G_{ГХ}$ =1,0; $G_{ПКХ}$ =0,52; $G_{H_2O_2}$ =0,3 7; $G_{ОНГХ}$ =0,1 1; $G_{РЗ}$ = 0,11
PhOH+H <sub>2</sub> O +воздух*	$I_{\gamma}$ =71Рад/с (4,4·10 <sup>15</sup> эВ /г·сек )	0,05 (4700)					11	3,0·10 <sup>-3</sup> М/час ; (3,0·10 <sup>18</sup> молек./ 0,01л·10 мин.)	$G_{ГХ}$ =4,8; $G_{ПКХ}$ =3,0; $G_{H_2O_2}$ =0,7; $G_{ОНГХ}$ =1,7; $G_{РЗ}$ = 0,2
PhOH+H <sub>2</sub> O + барботажа воздухом*	$I_{\gamma}$ =71Рад/с (4,4·10 <sup>15</sup> эВ /г·сек )	0,05 (4700)					68	1,8·10 <sup>-2</sup> М/час 1,8·10 <sup>19</sup> молек./ 0,01л·10 мин.)	$G_{ГХ}$ = 31; $G_{ПКХ}$ = 21; $G_{H_2O_2}$ =1,1; $G_{ОНГХ}$ =10; $G_{РЗ}$ = 1,1; $G_{ФГ}$ = 1,1
PhOH+ CaOCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + барботажа воздухом*	$I_{\gamma}$ =71Рад/с (4,4·10 <sup>15</sup> эВ /г·сек )	0,05 (4700)			0,012		51	1,35·10 <sup>-2</sup> М/час  (1,35·10 <sup>19</sup> молек./ 0,01л·10 мин.)	
					0,025		28	7,5·10 <sup>-3</sup> М/час (7,5·10 <sup>18</sup> молек./ 0,01л·10 мин.)	
PhOH+H <sub>2</sub> O (без O <sub>2</sub> ) *	$I_{\gamma}$ =33Рад/с (2·10 <sup>15</sup> эВ/г ·сек )	0,05 (4700)					3	7,8·10 <sup>-4</sup> М/час (7,8·10 <sup>17</sup> молек./ 0,01л·10 мин.)	
PhOH+H <sub>2</sub> O +воздух*	$I_{\gamma}$ =33Рад/с (2·10 <sup>15</sup> эВ/г ·сек )	0,05 (4700)					24	6,5·10 <sup>-3</sup> М/час (6,5·10 <sup>18</sup> молек./ 0,01л·10 мин.)	
PhOH+H <sub>2</sub> O + барботажа воздухом*	$I_{\gamma}$ =33Рад/с (2·10 <sup>15</sup> эВ/г ·сек )	0,05 (4700)					140	3,9·10 <sup>-2</sup> М/час (3,9·10 <sup>19</sup> молек./ 0,01л·10 мин.)	

Примечание: \* - результаты экспериментов данной исследовательской работы

**Методика экспериментов.** Фотолиз водных растворов фенола проведены в стеклянной ячейке ( $l=10$  см,  $V=100$  см<sup>3</sup>) снабженной окошком из LiF и вакуумным краном и в ячейке из очищенного кварца. В реакционную ячейку наливали 10 мл изготовленного раствора. Реакционную ячейку закрепляли лапами металлического штатива вертикально.

При фотолизе, лучи УФ-света были направлены снизу вверх, перпендикулярно к LiF окошке реакционной ячейки.

В качестве модельных систем изучена кинетика превращения фенола (0,02М), его растворов насыщенные молекулярным кислородом (раствор в ячейке с открытым краном) и без кислорода (обезгаженный раствор в ячейке с закрытым вакуумным краном). При этом в 10 мл водном растворе ячейки с открытым краном в течении всего эксперимента растворяется не менее 0,3 мл кислорода (0,001 М). Для получения 0,02 М растворов фенола в 1 л дистиллированной воде растворяли 1,9 грамм фенола. В течении всего процесса облучения раствора ячейки с открытым краном, приблизительно 0,001 М кислорода всегда находится в растворенном состоянии в 10 мл воде, т.е. в течении всего эксперимента по мере расходования кислорода в реакционной жидкой среде происходит поступление адекватного количества кислорода в эту среду. Воздух (O<sub>2</sub>) барботировали через раствор во время облучения (расход воздуха 600 мл/мин).

Качественное и количественное определение исходных и конечных компонентов в облучаемых водных растворах проводили с использованием ЖХ, ГХ, ЖХ-МС, ГХ-МС (LC-10AVP, LCMS-8040, GC-2010, GCMS-QP 2010 системы фирмы Shimadzu, Specord-IR спектрометр фирмы Carl-Zeiss). Содержание перекиси водорода в исследуемых растворах определяли фотокалориметрически по интенсивности окраски перекиси водорода с Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [20, 21].

В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали ртутную лампу сверхвысокого давления (с естественным охлаждением, работающая в непрерывном режиме) ДРК-120 снабженный пускорегулирующей аппаратурой. При облучении растворов лампой ДРК-120 мощность поглощенной дозы УФ-излучения, измеренная ферриоксалатным актинометром [6, 22] и по образованию моноокси углерода из ацетона ( $T=413^{\circ}\text{K}$ ,  $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}=5,3 \text{ кПа}$ ,  $\Phi_{\text{CO}}=1$ ) [22] составлял  $3,2 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г}\cdot\text{с}$ .

Значения мощности поглощенной в облучаемых растворах дозы гамма-излучения от изотопа <sup>60</sup>Со Стационарной Радиационно-исследовательской установки К-25, составляла 0,71 Гр/с ( $4,43 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г}\cdot\text{с}$ ) в 2005 году и 0,33 Гр/с ( $2,06 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г}\cdot\text{с}$ ) в 2011 году, от изотопа <sup>60</sup>Со Радиационно-химической установки РХУНД составляла 0,01 Гр/с ( $6,24 \cdot 10^{13} \text{ эВ/г}\cdot\text{с}$ ). Мощность поглощенной дозы в облучаемых системах измерялась метановой и ферросульфатной дозиметрией с учетом электронных плотностей. Радиолиз проведен в ампулах, объемом 10 мл и в кварцевом реакторе объемом 100 мл.

**Обсуждение результатов.** Ниже приведены кинетические кривые превращения фенола в кислородсодержащих и бескислородных растворах. Кинетические кривые превращения фенола, а также кривые образования продуктов реакции показаны на рис. 1-8.

При облучении бескислородного раствора Н<sub>2</sub>О-фенол (0,02М) УФ светом (см. рис.1), скорость снижения концентрации фенола составляет  $W_{\text{-PhOH}} = 0,0007 \text{ М/ч} = 7 \cdot 10^{17} \text{ молек}/(0,01 \text{ л} \cdot 10 \text{ мин})$ , а в растворе Н<sub>2</sub>О-фенол (0,02М) насыщенный кислородом (воздухом)  $W_{\text{-PhOH}} = 0,006 \text{ М}/(10 \text{ мин}) = 3,6 \cdot 10^{19} \text{ молек}/(0,01 \text{ л} \cdot 10 \text{ мин})$ .

При облучении УФ-лучами барботируемого воздухом раствора Н<sub>2</sub>О-фенол (0,1М), скорость снижения концентрации фенола (см. рис. 3) составляет  $W_{\text{-PhOH}} = 0,014 \text{ М}/10 \text{ мин} = 8,4 \cdot 10^{19} \text{ молек}/(0,01 \text{ л} \cdot 10 \text{ мин})$ , а в барботируемый воздухом растворе Н<sub>2</sub>О-фенол (0,05М)  $W_{\text{-PhOH}} = 0,01 \text{ М}/10 \text{ мин} = 6,0 \cdot 10^{19} \text{ молек}/(0,01 \text{ л} \cdot 10 \text{ мин})$ , в барботируемых воздухом растворах 0,05М фенол-0,012М СаОСl<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О и 0,05М фенол-0,025МСаОСl<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О скорость уменьшения концентрации фенола составляет  $W_{\text{-PhOH}}=3,0 \cdot 10^{19} \text{ молек}/(0,01 \text{ л} \cdot 10 \text{ мин})$  и  $1,5 \cdot 10^{19} \text{ молек}/(0,01 \text{ л} \cdot 10 \text{ мин})$ , соответственно. Скорости превращения фенола в кислородсодержащих и барботируемых кислородом водных растворах многократно превышают скорость его превращения в бескислородных водных растворах, т. е. процесс приобретает цепной характер.

Длина цепи процесса (снижения концентрации фенола), протекающая в кислородсодержащем растворе Н<sub>2</sub>О-фенол (0,02М) равна 51 ( $v = 3,6 \cdot 10^{19} \text{ молек}/(0,01 \text{ л} \cdot 10 \text{ мин}) : 7 \cdot 10^{17} \text{ молек}/(0,01 \text{ л} \cdot 10 \text{ мин}) = 51$ ).

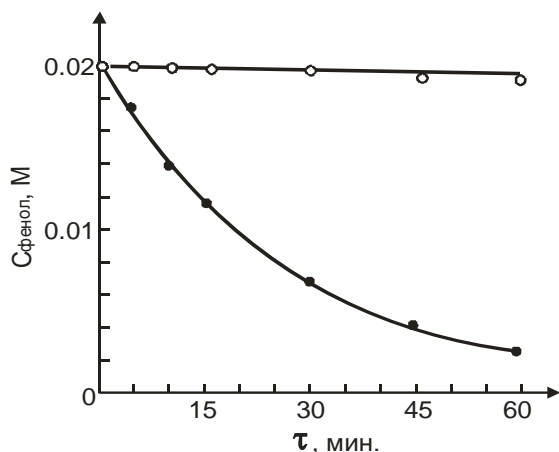


Рис. 1. Кинетика снижения концентрации фенола при УФ-облучении его растворов.

**Примечание:** ○ - фенол (0,02M)-H<sub>2</sub>O; ● - фенол (0,02M)-H<sub>2</sub>O- O<sub>2</sub> (0,001M)\*

\* - в 10 мл растворе реакционной ячейки с открытым краем растворяется 0,001 М атмосферного кислорода. Это количество O<sub>2</sub> пополняется по мере его расходования в реакции окисления фенола.

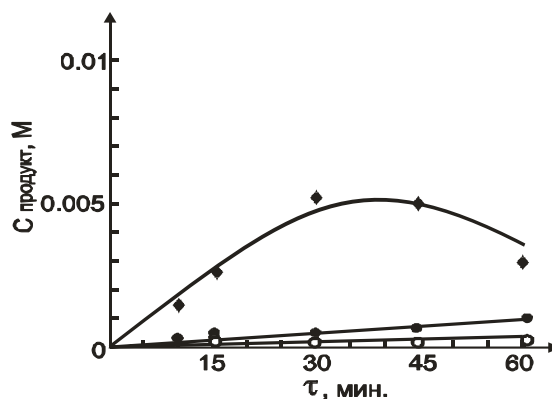


Рис. 2. Кинетика образования димеров и теломеров при УФ облучении растворов «Фенол (0,02M)-H<sub>2</sub>O» и «Фенол (0,02M)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> (0,001M)».

**Примечание:** ○ - образование димеров в растворе фенол (0,02M)-H<sub>2</sub>O, ◆ - образование димеров в растворе фенол (0,02M)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> (0,001M), ● - образование теломеров в растворе фенол (0,02M)-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> (0,001M).

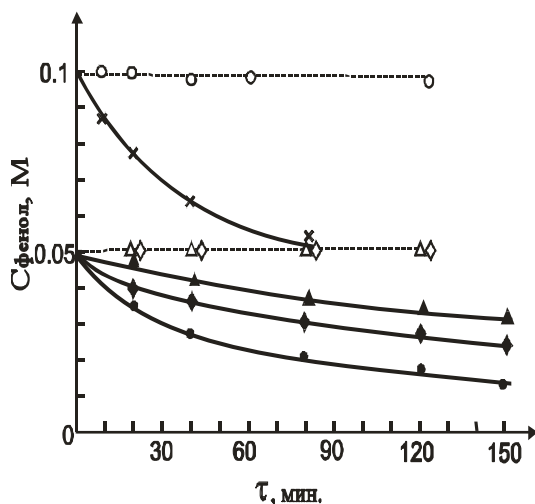


Рис. 3. Кинетика снижения концентрации фенола при УФ облучении растворов 0,1M фенол-H<sub>2</sub>O, 0,05M фенол-H<sub>2</sub>O, 0,05M фенол-0,025M CaOCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и 0,05M фенол-0,012M CaOCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O с одновременным барботажем этих растворов воздухом (расход воздуха 600 мл/мин).

**Примечание:** ×- барботажем раствора 0,1M фенол-H<sub>2</sub>O воздухом и его УФ облучение при 60°C; ●- барботажем раствора 0,05M фенол-H<sub>2</sub>O воздухом и его УФ облучение при 60°C; ▲- барботажем раствора 0,05M фенол-0,025M CaOCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O воздухом и его УФ-облучение, 60°C; ◆ - барботажем раствора 0,05M фенол-0,012M CaOCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O воздухом и его УФ-облучение, 60°C; о, Δ, ◇ - изменение концентрации фенола в разных растворах при нагреве этих растворов до 60°C (без облучения). \*- количество активного хлора в CaOCl<sub>2</sub> составляет 32-35 %.

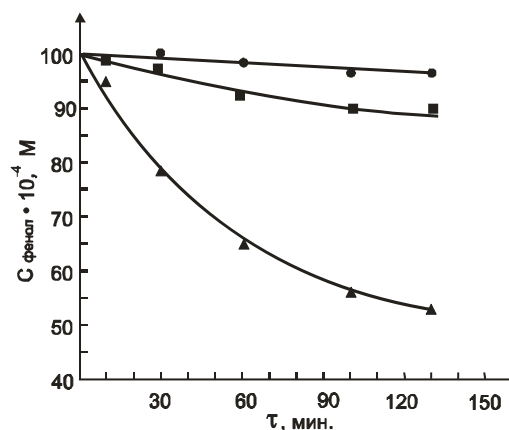


Рис. 4. Кинетика снижения концентрации фенола при γ-облучении раствора 0,01M фенол-H<sub>2</sub>O в присутствии\* и отсутствии O<sub>2</sub>, а также при барботаже воздухом (расход воздуха 600 мл/мин).

**Примечание:** ● - γ-облучение раствора 0,01M фенол + H<sub>2</sub>O при отсутствии O<sub>2</sub>, ■ - γ-облучение раствора 0,01M фенол + H<sub>2</sub>O в открытой ампуле, ▲ - γ-облучение раствора 0,01M фенол + H<sub>2</sub>O при барботаже воздухом.

\* - в 10 мл растворе реакционной ячейки с открытым краем растворяется 0,001 М атмосферного кислорода. Это количество O<sub>2</sub> пополняется по мере его расходования в реакции окисления фенола.

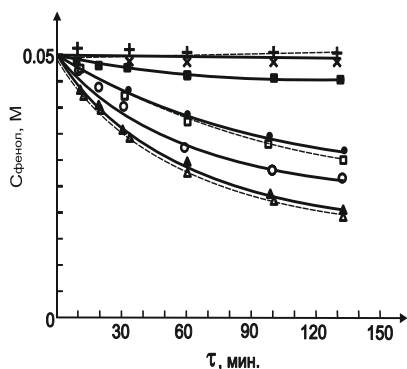


Рис. 5. Кинетика снижения концентрации фенола при  $\gamma$ -облучении фенольных растворов в присутствии\* и отсутствии  $O_2$ , а также в присутствии  $CaOCl_2$  и при барботаже воздухом (расход воздуха 600 мл/мин).

**Примечание:**  $\times$  -  $\gamma$ -облучение раствора 0,05М фенол +  $H_2O$  при отсутствии  $O_2$  (0,71 Гр/с),  $\blacksquare$  -  $\gamma$ -облучение раствора 0,05М фенол +  $H_2O$  в открытой ампуле (0,71, 0,33 и 0,01 Гр/с),  $+$  -  $\gamma$ -облучение раствора 0,05М фенол +  $H_2O$  при отсутствии  $O_2$  (0,33 Гр/с),  $\square$  -  $\gamma$ -облучение раствора 0,05М фенол + 0,012М  $CaOCl_2$  +  $H_2O$  при барботаже воздухом, (0,71 Гр/с),  $\bullet$  -  $\gamma$ -облучение раствора 0,05М фенол + 0,012М  $CaOCl_2$  +  $H_2O$  при барботаже воздухом, (0,33 Гр/с),  $\circ$  -  $\gamma$ -облучение раствора 0,05М фенол +  $H_2O$  + 0,025М  $CaOCl_2$  +  $H_2O$  при барботаже воздухом, (0,71 Гр/с),  $\blacktriangle$  -  $\gamma$ -облучение раствора 0,05М фенол +  $H_2O$  при барботаже воздухом (0,71 Гр/с),  $\Delta$  -  $\gamma$ -облучение раствора 0,05М фенол +  $H_2O$  при барботаже воздухом (0,33 Гр/с), \* - в 10 мл растворе реакционной ячейки с открытым краем растворяется 0,001 М атмосферного кислорода. Это количество  $O_2$  пополняется по мере его расходования в реакции окисления фенола.

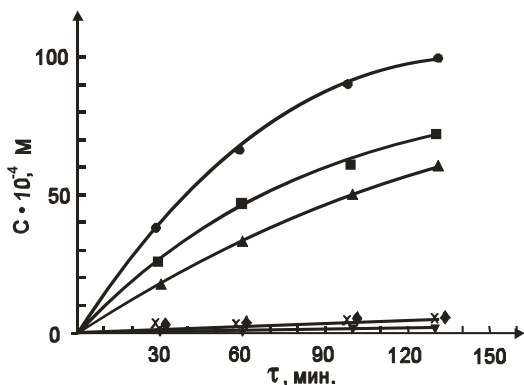


Рис. 8. Кинетика образования продуктов при радиолитическом разложении раствора  $H_2O$  + фенол (0,05М) барботируемый воздухом (расход воздуха 600 мл/мин).

**Примечание:**  $\bullet$  - гидрохинон (пара- или 1,4-диоксибензол),  $\blacksquare$  - пирокатехин (орто- или 1,2-диоксибензол),  $\blacktriangle$  - гидросигидрохинон (1,2,4-триоксибензол),  $\times$  - резорцин (мета- или 1,3-диоксибензол),  $\blacklozenge$  -  $H_2O_2$ ,  $\blacktriangledown$  - следы флуороглюцина (1,3,5-триоксибензол).

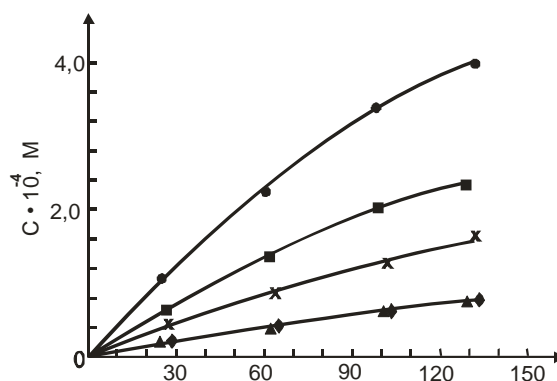


Рис. 6. Кинетика образования продуктов  $\gamma$ -радиолитического разложения раствора 0,02М фенол- $H_2O$  при отсутствии кислорода.

**Примечание:**  $\bullet$  - гидрохинон (пара- или 1,4-диоксибензол),  $\blacksquare$  - пирокатехин (орто- или 1,2-диоксибензол),  $\times$  -  $H_2O_2$ ,  $\blacktriangle$  - гидросигидрохинон (1,2,4-триоксибензол),  $\blacklozenge$  - резорцин (мета- или 1,3-диоксибензол).

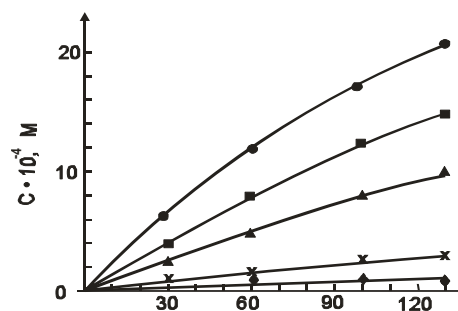


Рис. 7. Кинетика образования продуктов при радиолитическом разложении раствора 0,02М фенол- $H_2O$ - $O_2$ .

**Примечание:**  $\bullet$  - гидрохинон (пара- или 1,4-диоксибензол),  $\blacksquare$  - пирокатехин (орто- или 1,2-диоксибензол),  $\blacktriangle$  - гидросигидрохинон (1,2,4-триоксибензол),  $\times$  -  $H_2O_2$ ,  $\blacklozenge$  - резорцин (мета- или 1,3-диоксибензол).

\* - в 10 мл растворе реакционной ячейки с открытым краем растворяется 0,001 М атмосферного кислорода. Это количество  $O_2$  пополняется по мере его расходования в реакции окисления фенола.

При  $\gamma$ -радиолизе (0,71 Гр/с) бескислородного, кислородсодержащего, а также барботируемого воздухом раствора  $H_2O$ -фенол (0,01М), радиационно-химический выход и скорость снижения концентрации фенола составляет 0,56 молек/100эВ, 2,43 молек/100эВ, 17,9 молек/100эВ, соответственно.

При  $\gamma$ -радиолизе бескислородного, кислородсодержащего и барботируемого воздухом растворов  $H_2O$ -фенол (0,05М) значения радиационно-химического выхода превращения фенола при мощности дозы 0,71 Гр/с составляют 2,3 молек/100 эВ, 11 молек/эВ, 68 молек/100эВ, 51 молек/100эВ, 28 молек/100эВ, соответственно, и при мощности дозы 0,33 Гр/с 3 молек/100 эВ, 24 молек/эВ, 140 молек/100эВ, соответственно. Как видно, приближительная зависимость  $G_{\text{PhOH}} \sim J^{-1/2}$ , указывающая на квадратичный обрыв цепи, наблюдается при радиолизе растворов фенола содержащих воздух и при барботаже воздухом этих растворов.

Сравнение радиационно-химического выхода в присутствии воздуха и в барботажном режиме с этими показателями для бескислородного раствора показывают, что длина цепи цепной реакции окисления фенола составляет соответственно 4,3 (в присутствии воздуха) и 32 (в барботажном режиме) для раствора  $H_2O$ -фенол (0,01М) и 4,8 (в присутствии воздуха) и 30 (в барботажном режиме) для раствора  $H_2O$ -фенол (0,05М). Полученные результаты свидетельствуют о слабой зависимости длины цепи реакции от концентрации фенола в указанном интервале концентраций фенола (0,01-0,05М) и существенное увеличение длины цепи при увеличении концентрации кислорода.

Для изучения механизма превращений, протекающих в облученных растворах фенолов, просмотрим сведения и термодинамические показатели, известных из научной литературы.

Расстояние в ОН группе воды между атомами кислорода и водорода составляет  $1,0 \cdot 10^{-10}$  М, а энергия этой связи равна  $485 \text{ кДж/моль} = 5 \text{ эВ/молек}$ . [16] ( $498,7 \text{ кДж/моль} = 5,17 \text{ эВ/молек}$ . [21]). Расстояние между ОН группами различных молекул воды (водородная связь) составляет  $1,7 \cdot 10^{-10}$  м, энергия одной водородной связи равна  $29 \text{ кДж/моль} = 6,9 \text{ ккал/моль}$ , а общая энергия двух водородных связей (О-Н...О-Н...О-Н) составляет  $58 \text{ кДж/моль} = 13,8 \text{ ккал/моль}$  [24].

Энергия связи между атомами кислорода и водорода в ОН группе фенола равна  $E_{\text{O-H}} = 380 \text{ кДж/моль} = 88,3 \text{ ккал/моль}$  (или  $3,8136 \text{ эВ/молек}$ ) [24]. С уменьшением  $\sigma$ -констант Гаммета  $n$ -заместителей (с увеличением донорной способности заместителя) снижается прочность этой связи (примерно на 4–6 ккал/моль или на 0,17–0,26 эВ/молек), присутствие же в этих  $n$ -замещенных фенолах заместителей в  $o$ -положении (например: *трет*-бутилфенола) снижает прочность связи между атомами кислорода и водорода в ОН группе фенола еще примерно на 5 ккал/моль или 0,21 эВ/молек [24]. Зависимость  $E_{\text{O-H}}$  от  $\sigma$ -констант заместителей описывается уравнениями [24]:

$$E_{\text{O-H}} = 82,1 + 5,5 \cdot \sigma \quad (\text{для } o, n\text{-замещенных фенолов, PhOH I})$$

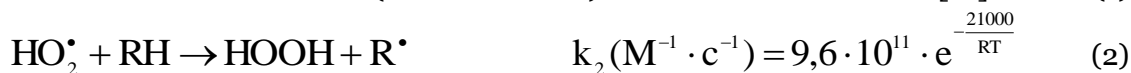
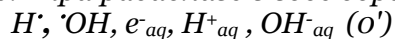
$$E_{\text{O-H}} = 88,0 + 5,2 \cdot \sigma \quad (\text{для } o\text{-незамещенных фенолов, PhOH II})$$

Энергия одного кванта УФ-света с длиной волны 254 нм составляет 4,88 эВ, а с длиной волны 365 нм составляет 3,4 эВ [22]. Благодаря этим показателям становится ясно, что энергия квантов УФ-света с длиной волны 254 нм достаточна для разрыва О-Н связей фенолов, то есть для того, чтобы образовать первичные радикалы, способствующие началу цепной реакции.

Основные процессы, протекающие при облучении кислородсодержащих и бескислородных растворов фенола или других органических соединений, могут состоять из нижеследующих элементарных стадий:



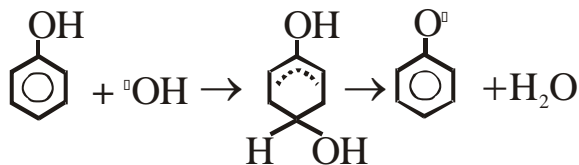
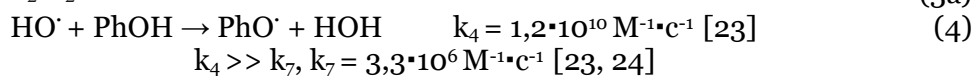
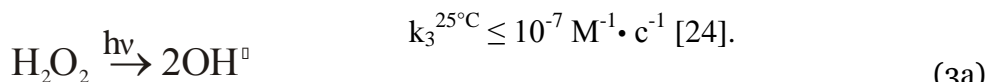
Примечание: - при радиолизе в воде образуются частицы



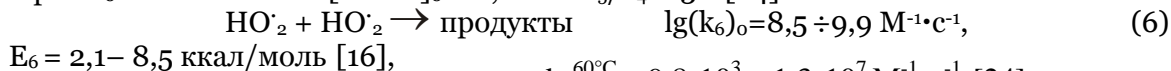
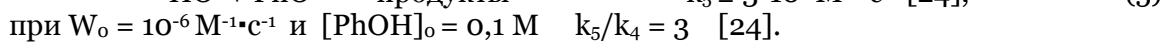
$$k_2^{92^{\circ}\text{C}} = 0,244 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1},$$

$$k_2^{44^{\circ}\text{C}} = 0,003 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} [10].$$



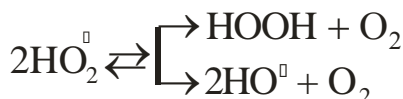


промежуточный радикал  
гексаденильного типа  $k_4' = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} [6].$



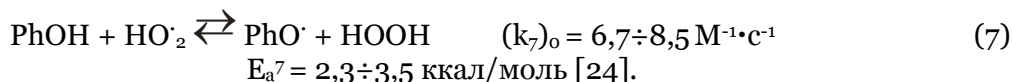
$E_6 = 2,1 - 8,5 \text{ ккал/моль} [16],$

$$k_6^{60^\circ\text{C}} \sim 9,8 \cdot 10^3 \div 1,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} [24]$$



$$k_6^{60^\circ\text{C}} = 4 \cdot 10^4 \div 1,9 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} [24]$$

$$k_6 = 3,0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$$

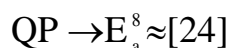
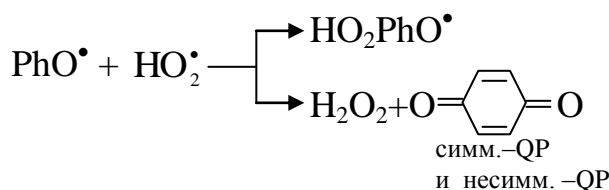


$$k_7^{20^\circ\text{C}} = 0,11 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} [160, 358], \quad k_7^{60^\circ\text{C}} = 3,3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} [24].$$

$$K_{-7}^{60^\circ\text{C}} = 1,2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \text{ для PhO}^\bullet (\text{II}), \quad k_{-7}^{60^\circ\text{C}} \sim 1,9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \text{ для PhO}^\bullet (\text{I}) [24].$$

При отсутствии *o*- заместителей  $k_{-7}$  возрастет в 1000–10000 раз [24].

$$K_{\text{равн.}} = \frac{k_{-7}}{k_7} = \frac{1,2 \cdot 10^4}{3,3 \cdot 10^6} = 0,003$$



Для реакции  $\text{PhO}^\bullet$  с любым радикалом  $k_8 \sim 3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} [24]$

$$k_7/k_8 \approx 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-5} [4, 24].$$



$$k_9^{20^\circ\text{C}} = 5,5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \text{ для PhO}^\bullet (\text{I}) [24],$$

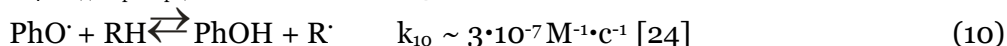
$$k_{-9} \sim 10^{-5} \div 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} [24], \quad k_{-9}^{20^\circ\text{C}} = 1650 \text{ c}^{-1}.$$

$$K_{\text{равн.}}^{20^\circ\text{C}} = \frac{k_9}{k_{-9}} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$$

$k_9^{25^\circ\text{C}} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  диспропорционирование для *o*-незамещенного  $\text{PhO}^\bullet$ ,

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

$k_9^{\text{диспропорц.}}(\text{PhO}^\bullet \text{ I}) / k_9^{\text{диспропорц.}}(\text{PhO}^\bullet \text{ II}) \approx 10^2 [24].$

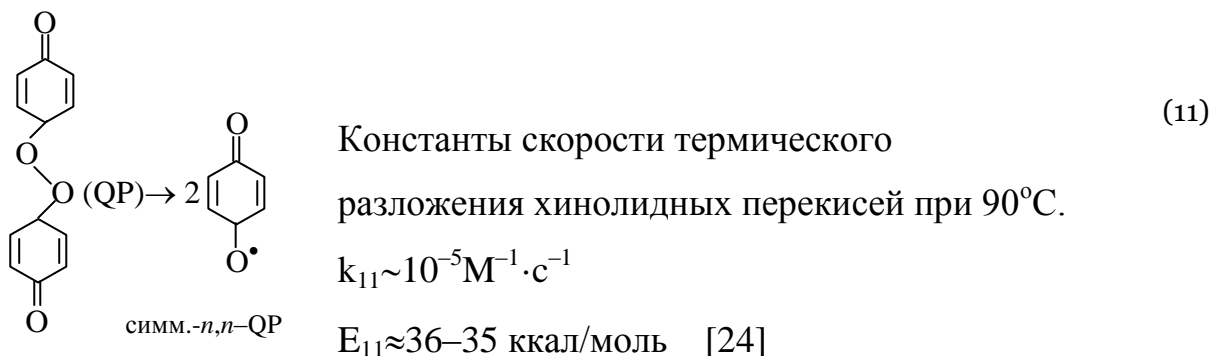


$$k_{-10} = 12 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \text{ для фенола, } 50^\circ\text{C}.$$

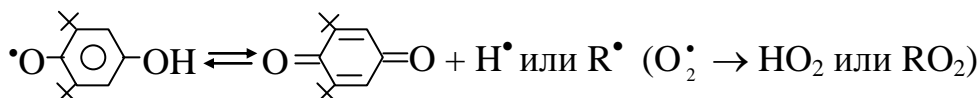
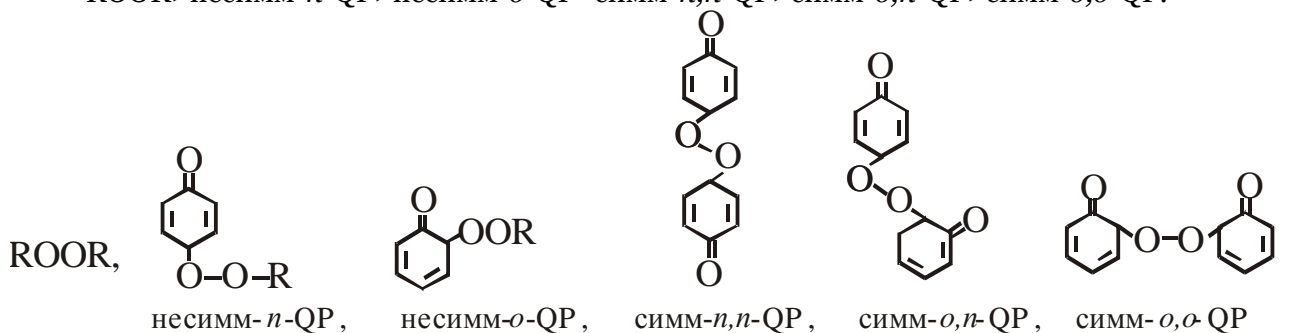
$$k_{-10} = 312 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \text{ для ГХ, } 50^\circ\text{C}.$$

$$k_{-10} = 548 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \text{ для ПКХ, } 50^\circ\text{C}.$$

$E_a^{-10} = 4$  ккал/моль для ПГ,  
 $-\lg(k_{-10})_0 = 6,5$   $M^{-1} \cdot c^{-1}$  для ПГ;  $k_{-10} = 5414$   $M^{-1} \cdot c^{-1}$  для ПГ,  $50^\circ C$  [24],  
 $K_{-10} = 34080$   $M^{-1} \cdot c^{-1}$  для 2,4,6 – триоксибензол,  $50^\circ C$  [24].  
 $K_{-10}^{60^\circ C}(\text{PhO} \cdot \text{II}) / K_{-10}^{60^\circ C}(\text{PhO} \cdot \text{I}) = 10^3 \div 10^4$  [24].  
 $\text{PhO} \cdot + \text{H} \cdot \rightarrow \text{PhOH} \quad k_{10}' \sim 10^{10} M^{-1} \cdot c^{-1}$  [24]. Там же приведены: (10')



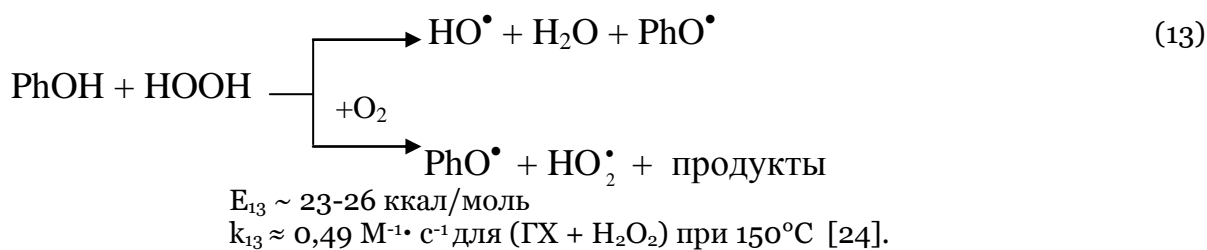
По термической стабильности QP можно расположить в следующий ряд:  
 $\text{ROOR} > \text{несимм-}n\text{-QP} > \text{несимм-}o\text{-QP} \approx \text{симм-}n,n\text{-QP} > \text{симм-}o,n\text{-QP} > \text{симм-}o,o\text{-QP}$ .



Радикалы устойчивы при  $25^\circ C$ , но заметно распадаются при  $70^\circ C$  и выше [24].

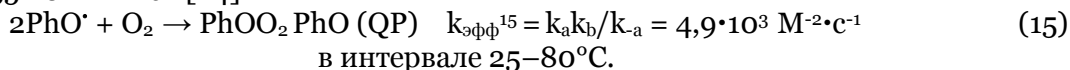
$k_{12} = 2,5 \cdot 10^{-4} c^{-1}$  [24],  
 $k_{-12} \approx 10^9 M^{-1} \cdot c^{-1}$  [24],  
 $\lg k_{12} (c^{-1}) = 12,71 - 26600/4,576 T$  [24].

Отношение вероятностей присоединения радикалов в *o*- и *n*- положения  $\text{PhO} \cdot$ .  
 $[n,n\text{-QP}] : [o,n\text{-QP}] : [o,o\text{-QP}] = 1 : 2\delta : \delta^2$  (где  $\delta \sim 0,3-1$ ) [24].

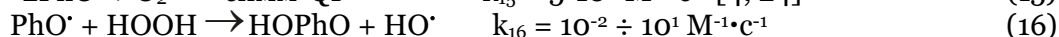
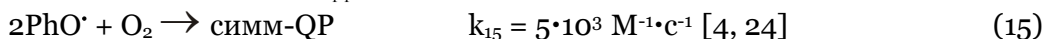




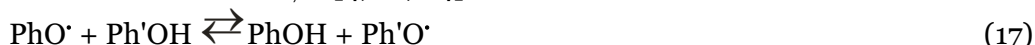
$E_{14}=35$  ккал/моль;  $(k_{14})_0=7,0 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ;  $k_{14}^{180^\circ\text{C}} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  (для PhOH).  
 $E_{14}=14$  ккал/моль;  $(k_{14})_0=(1,7 \div 2,8) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ;  $k_{14}^{180^\circ\text{C}} = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  (для ГХ).  
 $E_{14}=26$  ккал/моль;  $(k_{14})_0=1,6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ;  $k_{14}^{180^\circ\text{C}} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  (для ПКХ).  
 $k_{14} = k_0 \cdot \exp(-E/RT) = 7 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-35000/RT)$   
 $k_{14}^{180^\circ\text{C}} = (3,16 \div 8,75) \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [24]  
 $k_{14}^{60^\circ\text{C}} = 7,43 \cdot 10^{-11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [24]  
 $k_{14}^{20^\circ\text{C}} = 5,55 \cdot 10^{-14} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [24]



распад первого продукта  $k_{-a} = \frac{k_a k_b}{k_{\text{эфф}}^{15}} = \frac{(3 \cdot 10^8)^2}{469 \cdot 10^3} \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$



$$k_{16} \leq k_7 \quad [4, 10, 24].$$



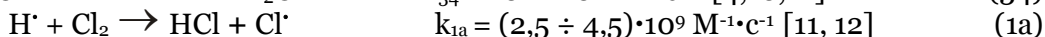
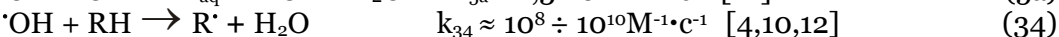
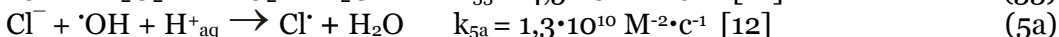
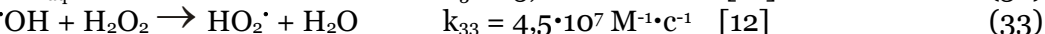
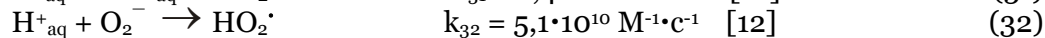
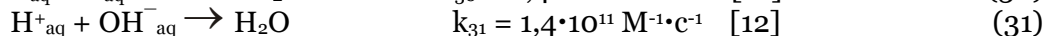
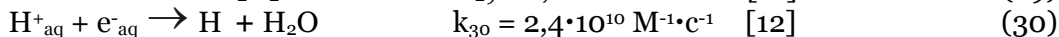
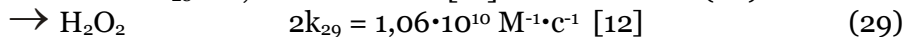
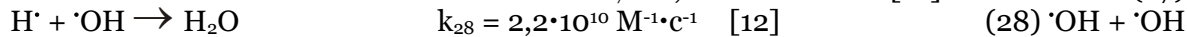
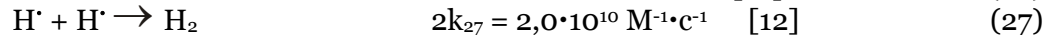
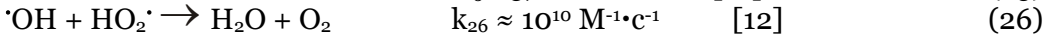
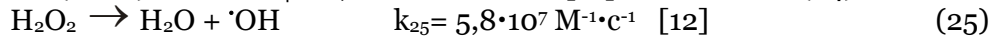
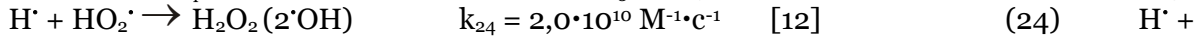
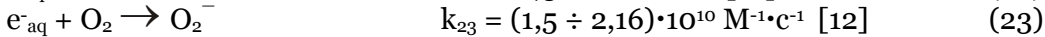
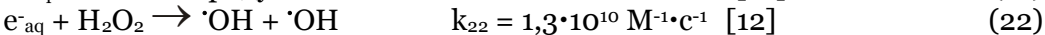
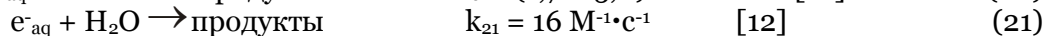
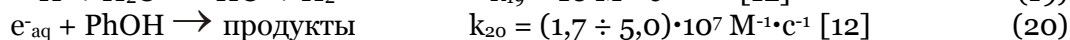
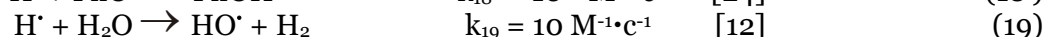
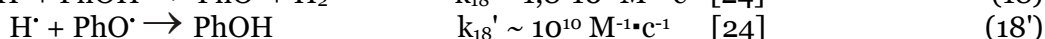
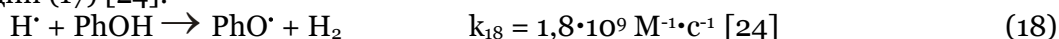
Реакции *o*-незамещенных феноксилов со всеми фенолами или реакции феноксильных радикалов с *o*-незамещенными фенолами. Для реакции 2,6-ди-*трет*- и 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксилов с обычным фенолом при 24°C  $k_{17}$  равны соответственно 300 и 3,1  $\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [4, 10, 24].

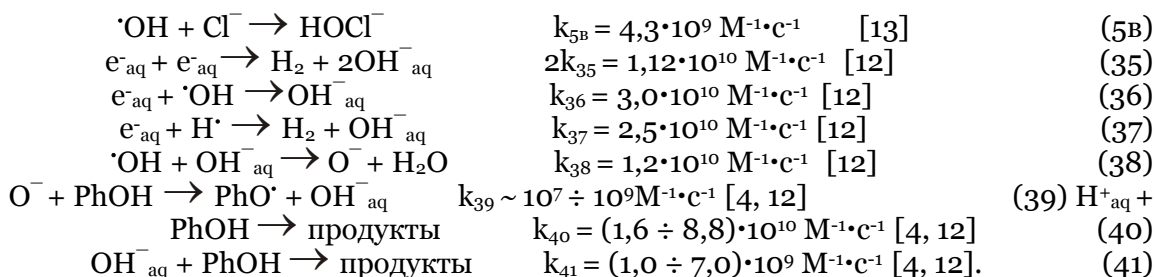
$$\lg(k_{17})_0 = 5,95 \div 6,04 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \quad [24].$$

$$E_{17}=4,2 \div 8,6 \text{ ккал/моль} \quad k_{17}^{25^\circ\text{C}} \approx 3 \div 300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \quad [10].$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_{-17}}{k_{17}} = \frac{k_{17}}{3 \div 300} = 2,3 \cdot 10^{-5} \quad k_{-17} = 0,007 \div 0,7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \quad [10].$$

При равном тепловом эффекте фенолы без *o*-заместителей приблизительно в 100 раз активнее в реакции (17) [24].

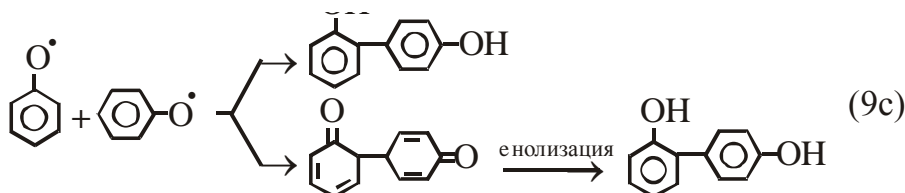
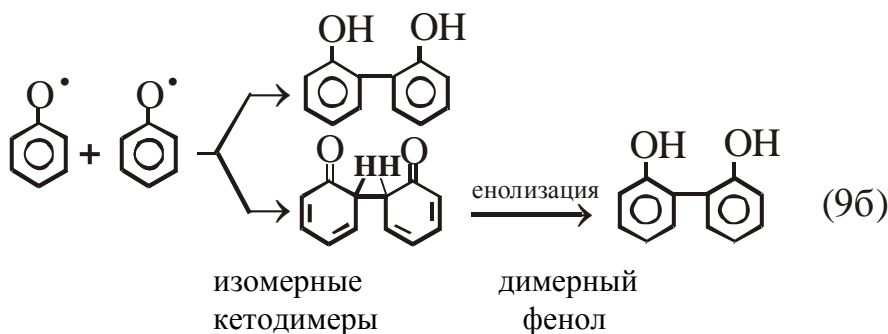
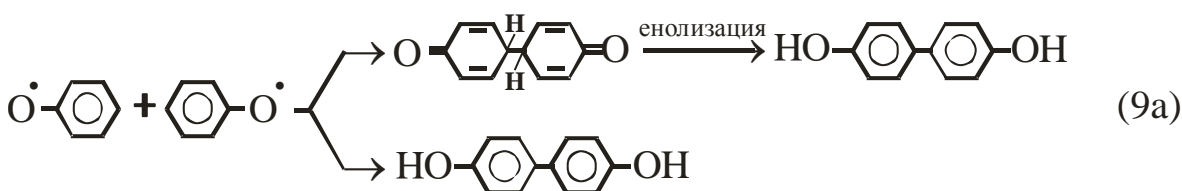




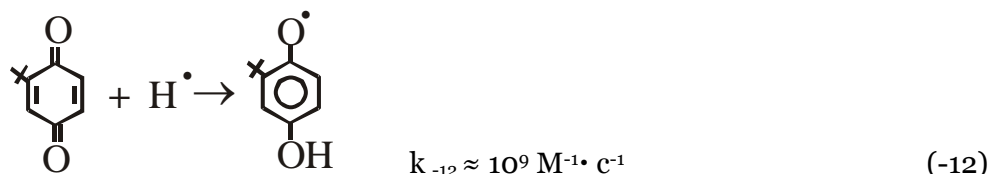
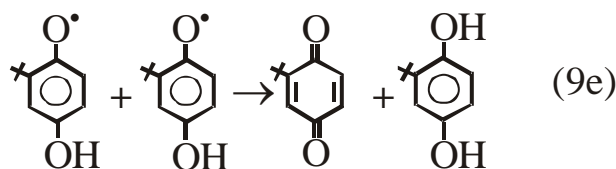
**1. Принципиальная схема фотолитических процессов протекающих в безкислородных водных растворах фенола**



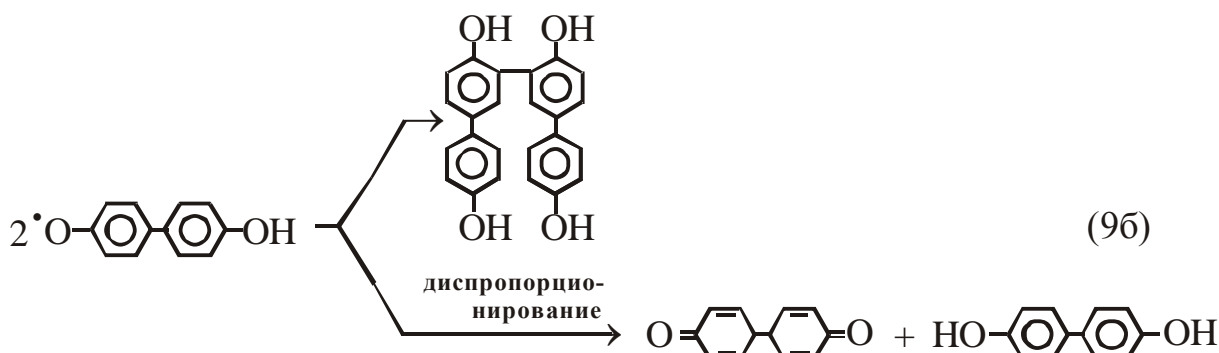
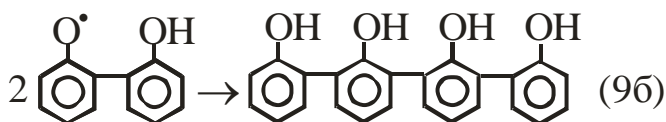
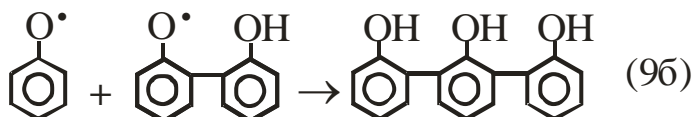
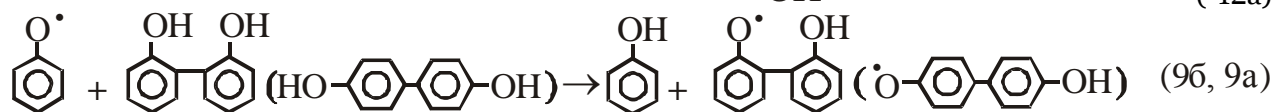
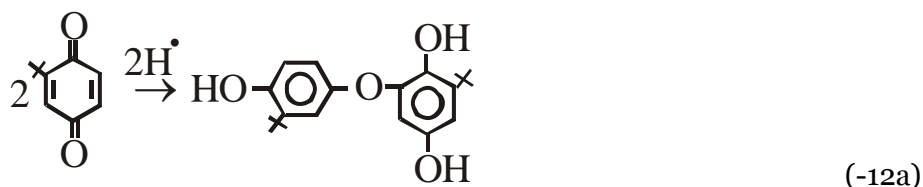
Протекание реакции 9а, 9б, 9с возможны для незамещенных и монозамещенных фенолов.



Реакция диспропорционирования (9e) более вероятна для замещенных фенолов:



Следовательно, и в этом случае не исключается димеризация образовавшихся хинонов:



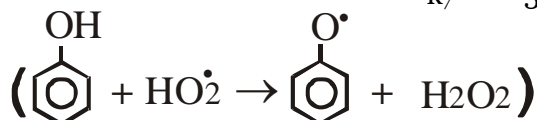
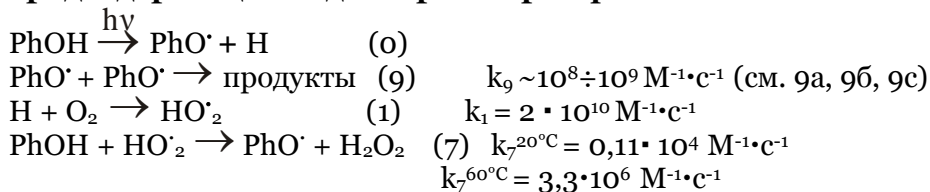
Как видно скорость процесса предопределяется скоростью фотоинициирования феноксильных радикалов.

Скорость инициирования данного процесса в реакционной кварцевой ампуле объемом 10 мл равна

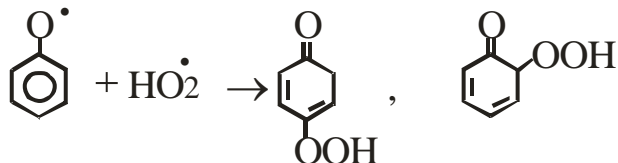
$I=1.41 \cdot 10^{16}$  квант/10мл·секунд= $5,1 \cdot 10^{19}$  квант/10мл·час, а  $W_{\text{-PhOH}}=0,002$  М/час= $1,2 \cdot 10^{19}$  молек./10мл·час, т.е. протекание данного процесса возможна, и эффективный квантовый выход данного процесса ближе к  $1,2/5,1 = 0,24$  молек./квант.

Вышеуказанные результаты указывают, что более высоких скоростей полимеризации фенола в их безкислородных растворах можно достигать при флеш-фотолизе, а также эти результаты показывают, что при облучении УФ-лучами вполне возможно образование фенольных димеров и теломеров по реакции (9).

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

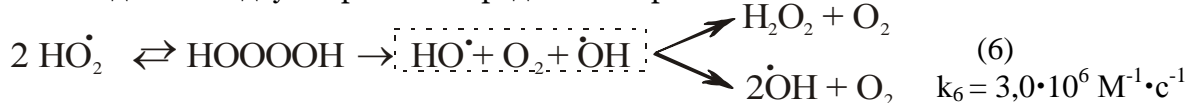


В соответствии с распределением спиновой плотности в феноксилах  $\text{HO}_2\cdot$  может присоединяться в *n*- и *o*- положения кольца, при этом образуется смесь несимметричных хинолидных изомеров (QP):

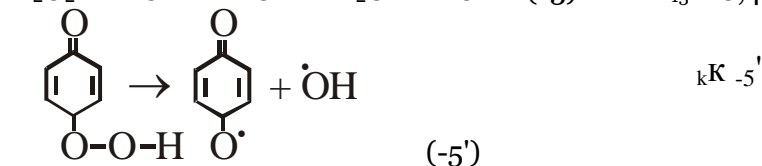
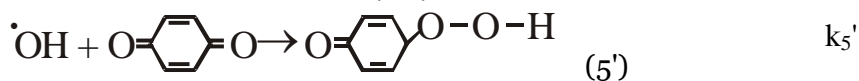
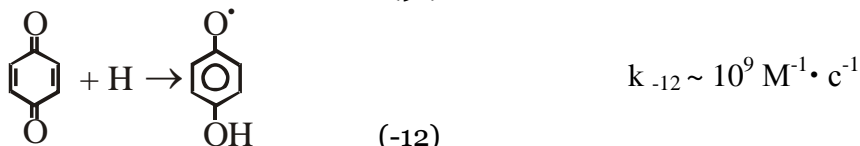
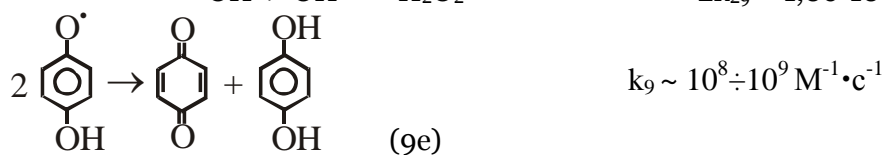
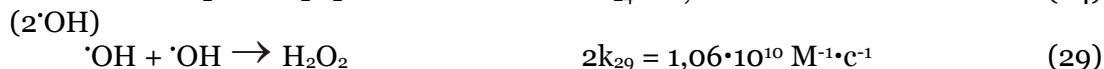
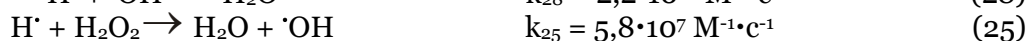
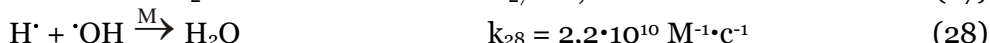
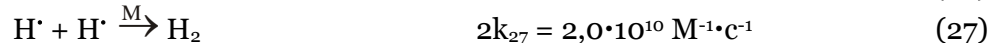
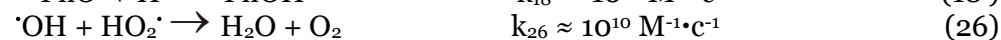
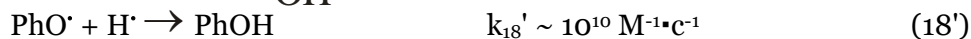
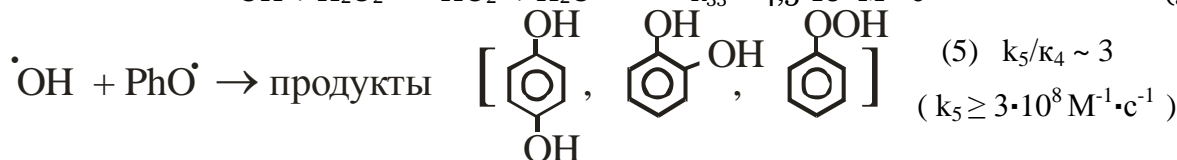
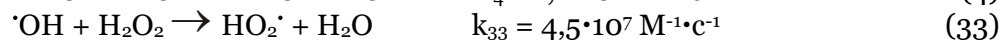
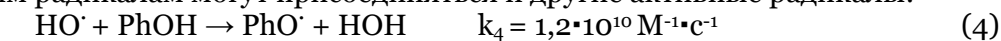


и с вероятностью практически близкой к нулю

Взаимодействие двух перекисных радикалов протекают по каналом:

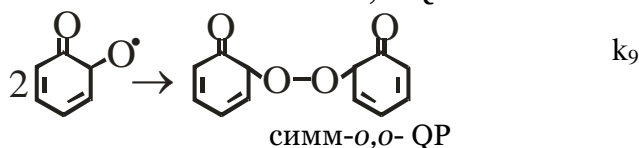
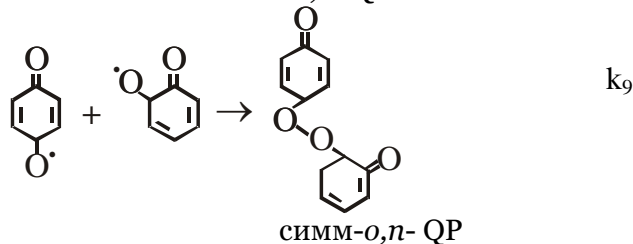
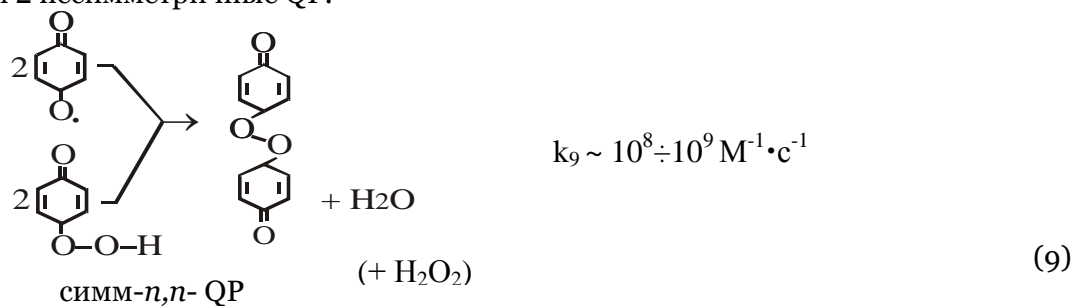


К феноксильным радикалам могут присоединяться и другие активные радикалы:

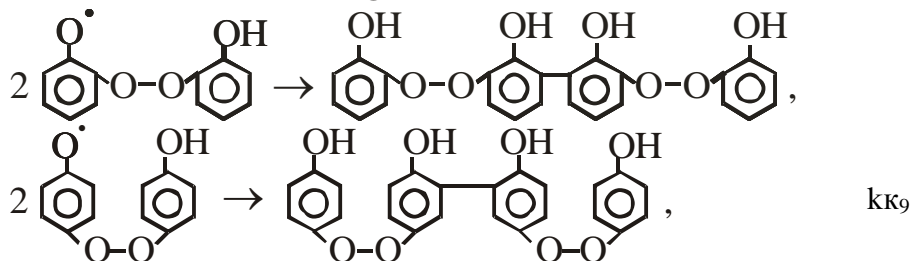
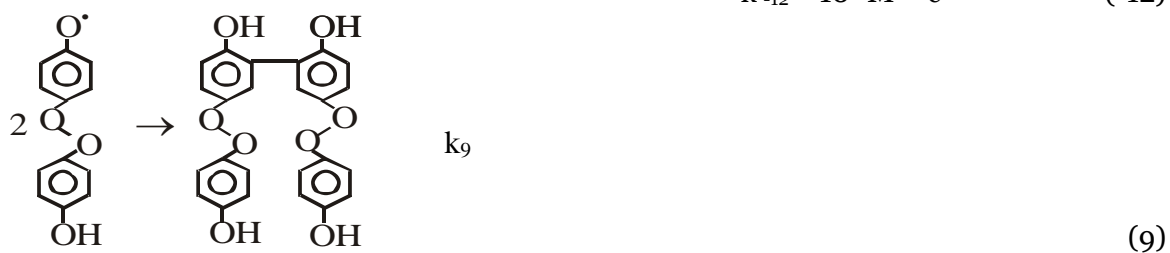
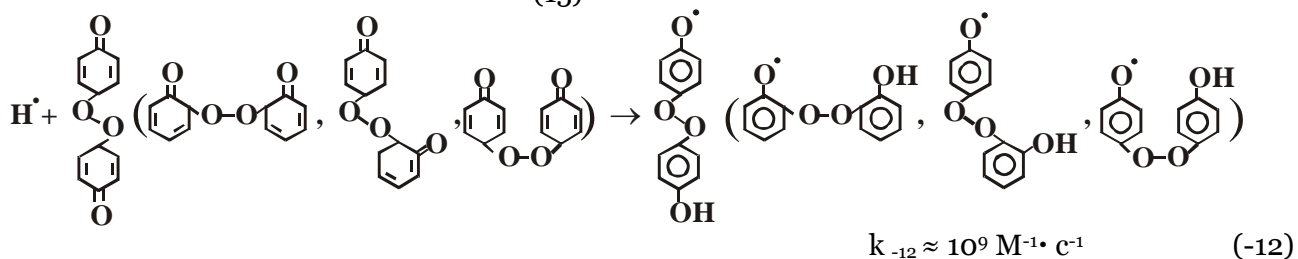
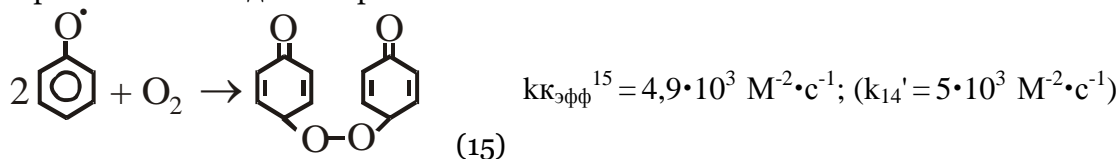


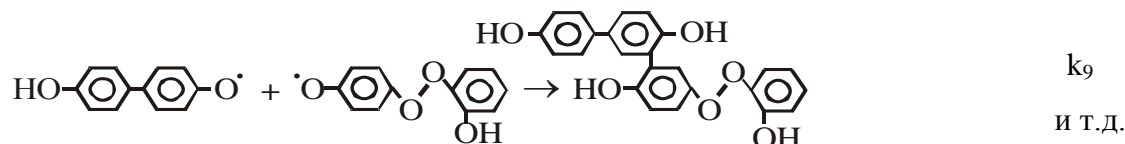
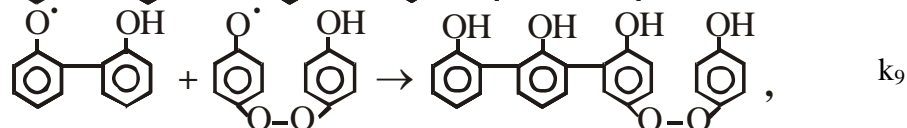
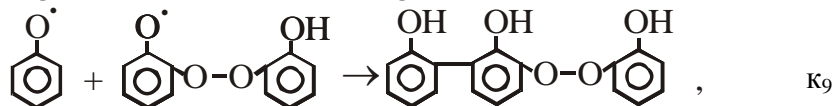
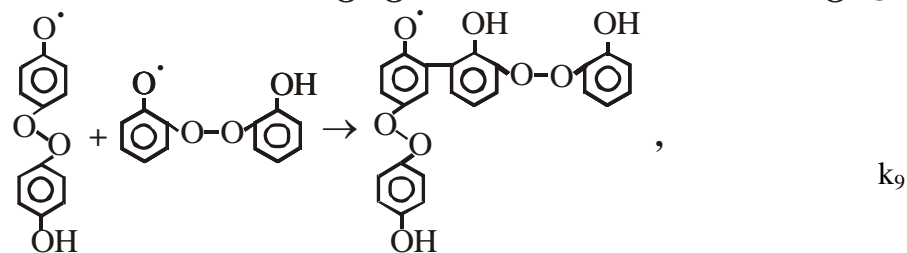
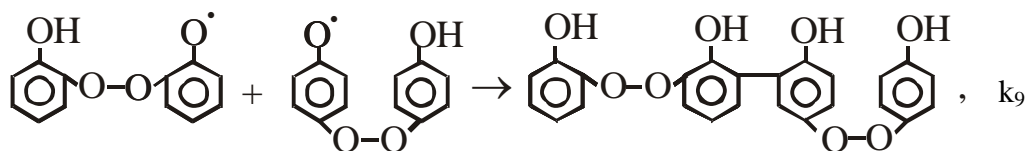
хинолидные перекиси      алкоксиль

Алкоксилы 2, 4 и 6 положений реагируют образуя 3 симметричные хинолидные перекиси (QP) и 2 несимметричные QP.

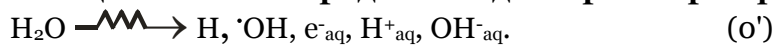


В результате взаимодействия феноксильных радикалов с O<sub>2</sub> образуются симметричные хинолидные перекиси:





### 3. Формально-кинетическая схема радиолитических процессов протекающих в безкислородных водных растворах фенола



$$G(e^-_{\text{aq}}) = 4,6 \quad \tau_{1/2}(e^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}) = (2,3 \div 7,8) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1};$$

$$G(\text{OH}^\bullet) = 5,9$$

$$G(e^-_{\text{aq}}) = 2,8 \div 2,9$$

$$G_{\text{H}} = 0,6$$

$$G_{\text{OH}^\bullet} = 2,8 \div 2,9$$

$$G_{\text{H}_2} = 0,45$$

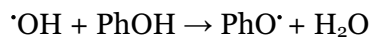
$$G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,75$$

$$GH^+_{\text{aq}} = 3,3 \div 3,4$$

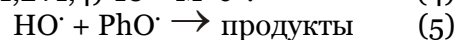
$$GOH^-_{\text{aq}} = 0,5 \div 0,6$$



$$k_3^{25^\circ\text{C}} \leq 10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$$

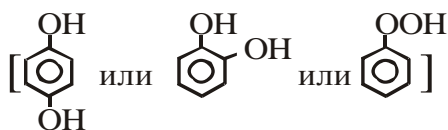


$$k_4 = (1,2 \div 1,4) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}. \quad (4)$$



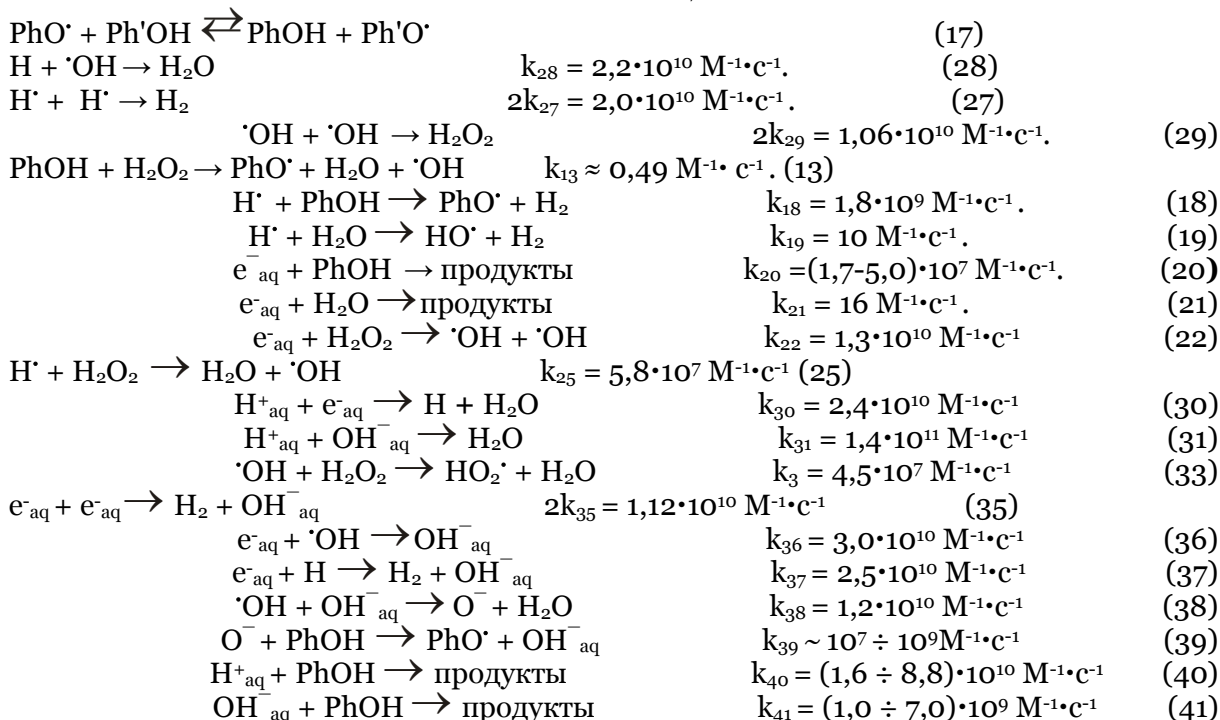
$$k_5 \geq 3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$$

$$k_5/k_4 = 3.$$

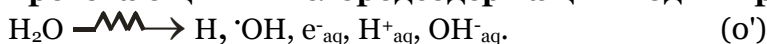




$$k_{16} \leq k_{-7}.$$



**4. Формально-кинетическая схема радиолитических процессов протекающих в кислородсодержащих водных растворах фенола**



$$G(e^-_{\text{aq}}) = 4,6 \quad \tau_{1/2}(e^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}) = (2,3 \div 7,8) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1};$$

$$G(\cdot\text{OH}) = 5,9$$

$$G(e^-_{\text{aq}}) = 2,8 \div 2,9$$

$$G_{\text{H}} = 0,6$$

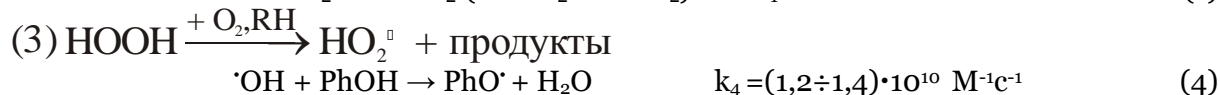
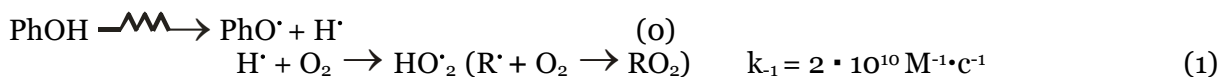
$$G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,75$$

$$G_{\cdot\text{OH}} = 2,8 \div 2,9$$

$$G_{\text{H}^+_{\text{aq}}} = 3,3 \div 3,4$$

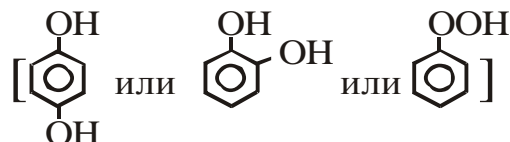
$$G_{\text{H}_2} = 0,45$$

$$G_{\text{OH}^-_{\text{aq}}} = 0,5 \div 0,6$$

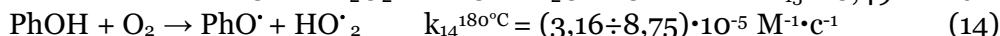
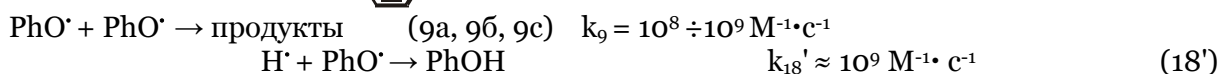
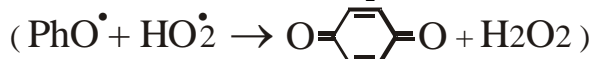


$$k_5 \geq 3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$$

$$k_5/k_4 = 3$$

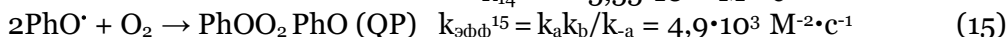


$$k_7(20^\circ\text{C}) = 0,11 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$$

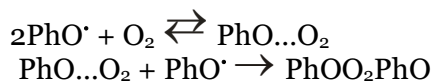


$$k_{14}^{60^\circ\text{C}} = 7,43 \cdot 10^{-11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$$

$$k_{14}^{20^\circ\text{C}} = 5,55 \cdot 10^{-14} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$$



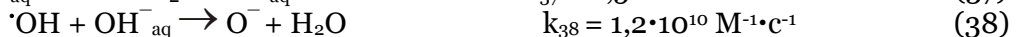
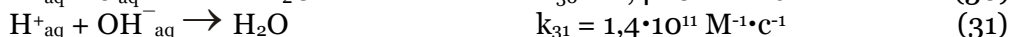
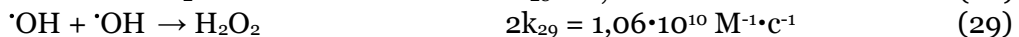
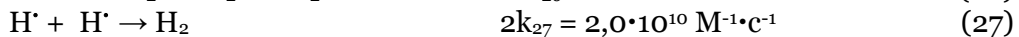
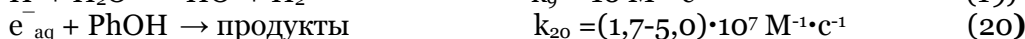
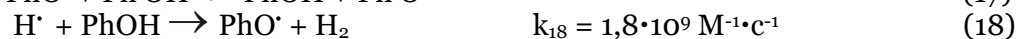
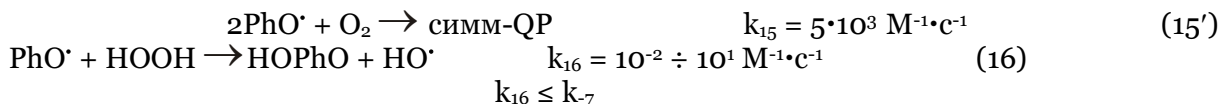
в интервале 25-80°C.



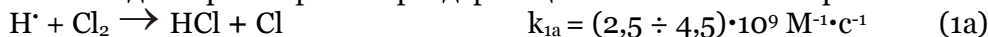
$$k_a = 3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$$

$$k_b = 3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$$

$$\text{распад первого продукта } k_{-a} = \frac{k_a k_b}{k_{\text{эфф}}^{15}} \approx \frac{(3 \cdot 10^8)^2}{4,9 \cdot 10^3} = 2 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$$



Реакции (1а), (5а), (5в), (10), (34) имеют места только в случае присутствия в фенольных водных растворах хлорсодержащих компонентов и органических примесей:



С учетом значений начального радиационно-химического выхода образования атомов водорода в воде ( $G(\text{H}) \sim 2$  атом/100 эВ) и мощности дозы ионизирующего излучения ( $I_\gamma = 0,33 \text{ Гр/с} = 2 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г}\cdot\text{с} = 2 \cdot 10^{16} \text{ эВ/10г}\cdot\text{с} = 2 \cdot 10^{18} \text{ эВ/л}\cdot\text{с}$ ) можно оценить скорость образования атомов водорода ( $[\text{H}] \rightarrow 2 \cdot 2 \cdot 10^{16} \text{ атом/л}\cdot\text{с} \rightarrow \sim 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{с}^{-1}$ ), которые в основном расходуются в быстрых реакциях (1) и (18). С учетом же произведения констант скоростей и концентрации исходных компонентов реакции (19), (24), (25), (27), (28) характеризуются значительно малыми скоростями.

Скорости реакции (1) и (18) могут принимать сравнимые значения в зависимости от концентрации  $\text{O}_2$ . Даже при очень высоких концентрациях  $\text{O}_2$ , т.е. когда все атомы H ковертируются на  $\text{HO}_2\cdot$ , скорость реакции (7) превалирует над скоростью реакции (6), т.к.  $\text{PhOH} \sim 10^{-2} \text{ M}$  или  $[\text{PhOH}]/[\text{HO}_2\cdot]_{\text{стаб.}} \sim 10^4$ . Таким образом радикалы  $\text{HO}_2\cdot$  погибают не во взаимной рекомбинации, а расходуются на образование феноксильных радикалов и молекул перекиси водорода.

Помимо этого оценка скоростей основных реакций (0), (1), (7), (25), (18), (19), (4), (5), (6), (9) радиолитического разложения фенольных растворов и виды конечных продуктов радиолитического разложения этих растворов свидетельствует о том, что скорость реакции (5) превалирует над скоростью реакции (9), как при радиолитическом разложении безкислородных водных растворов фенола, так и при радиолитическом разложении кислородсодержащих фенольных растворов, т.е. при радиолитическом разложении фенольных водных растворов скорость реакции феноксильных радикалов с гидроксильными группами (образование гидроксизамещенных фенолов или т.ж.с. что оксизамещенных бензолов) существенно выше скорости реакции взаимной рекомбинации феноксильных радикалов. Эти данные согласуются с результатами фотолитического и радиолитического разложения водных растворов фенола, т.к. при радиолитическом разложении водных растворов фенола образуются в основном гидроксизамещенные фенолы, а при фотолитическом разложении водных растворов фенола образуются в основном фенольные теломеры и олигомеры.

#### **Выводы:**

1. На основе детального изучения термодинамических данных элементарных реакций фотолитических и радиолитических процессов, протекающих в безкислородных и кислородсодержащих водных растворах фенола, продуктов этих процессов, а также изучения кинетических закономерностей образования этих продуктов предложены детально изложенные и наиболее точно описывающие экспериментальные результаты конкретные механизмы протекания каждого из вышеперечисленных процессов (УФ-фотолитический и гамма-радиолитический безкислородных и кислородсодержащих водных растворов фенола);
2. Установлено, что в кислородсодержащих растворах фенола как фотолитические, так и радиолитические процессы приобретают цепной характер;
3. Основными продуктами радиолитических процессов являются гидроксизамещенные фенолы, (гидрохинон, пирокатехин, гидроксигидрохинон, резорцин, флороглюцин и т.д.), продуктами же фотолитических процессов являются фенольные теломеры и олигомеры.

#### **Примечания:**

1. Бобкова Е.С., Гриневиц В.И., Иванцова Н.А. и др. Сравнительное исследование кинетики разложения фенола и некоторых СПАВ в водных растворах в диэлектрическом барьерном разряде атмосферного давления в кислороде / Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2011. т.54, № 4, с. 110-114.
2. Стаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А. и др. Фотолитическое разложение водных растворов фенола. / Структура и динамика молекулярных систем: Сборник тезисов докладов и сообщений на 12 Всероссийской конференции «Яльчик-2005», Яльчик, 27 июня - 2 июля, 2005 Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ и др. 2005, с. 193.
3. Kimura A., Taguchi M., Kojima T. et. al. Decomposition of nonylphenols in water by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation. / JAERI-Res. [Rept]. 2004 (2005), № 018, pp. 1-49. Libr. 42.
4. Pedatsur N., Grodkowski J. Rate constants for reactions of phenoxy radicals in solution. // J. Phys. Chem. 2005. v. 34, № 1, pp. 109-199.
5. Jeong J., Sekiguchi K., Sakamoto K. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO catalyst: Comparison of three UV sources. // Chemosphere. 2004. V.57, №7, pp. 663-671.
6. Подзорова Е.А., Бычков Н.В. Фоторадиационное окисление фенола в водных растворах. // Химия высок. энергий. 1979. т.13, № 2, с. 112-114.
7. Li S.F., Sun L.P., Huang L.L. Изучение кинетики окисления фенолов системой УФ/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . / Acta Sci. Natur. Univ. Sityatseni. Natur. Sci. 2004. т.43, с. 99-102. Библ. 5. Кит.; рез. англ.
8. Брусенцова С.Л., Прибуш А.Г., Шубин Н.П., Долин П.И. Радиолитическое разложение водных растворов фенола. // Химия высок. энергий. 1971. т.5, № 1, с. 83.
9. Pellizzari F., Follut F., Karpel N., Leitner V. A simplified reaction model predicting the effect of some parameters on the degradation of phenol in the electron beam process. / Radiochim. Acta. 2006. v.94, №8, pp. 481-486. Libr. 14.
10. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия, 1990. 240 с.

11. Szamrej I., Forys M. The radiolysis of hydrogen sulfide in the presence of sulfur hexafluoride. / *Radiochem. Radion. Letters*, 1981, V.47, №1-2, pp. 89-93 (89).
12. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М, Наука. 1986, т.2, 440 с.
13. Sakumoto A., Miyata T. Treatment of waste water by a combined technique of radiation and conventional method. // *Radiat. Phys. Chem.* 1984. v.24, №1, pp. 99-115.
14. Washino M. Treatment of waste water. // *Radiat. Phys. Chem.* 1981. v.18, №1-2, pp. 383-388.
15. Poterya V., Sistik L., Slavichek P., Farnik M. Hydrogen bond dynamics in the excited states: photodissociation of phenol in clusters. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. v.14, № 25, pp. 8936-8944
16. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М: Высшая школа, 1984, 463 с., С. 107.
17. Подзорова Е.А., Бычков Н.В. Фоторадиационное окисление фенола в водных растворах в присутствии  $H_2O_2$ . // *Химия высок. энергий*. 1981. т.15, № 6, с. 501-503.
18. Долин П.И., Шубин Н.П., Брусенцова С.Л. Радиационная очистка воды. М.: Наука, 1978, 152 с.
19. Денисова Л.Н., Денисов Е.Т, Метелица Д.И. Окисление фенола и нафтолов молекулярным кислородом. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, № 8, с. 1657-1663.
20. Подзорова Е.А., Плотникова В.П., Бычков Н.В., Касперович А.И. Радиолит водных растворов фенола в присутствии окислителей // *Химия высок. энергий*. 1976. т.10, № 5, С. 423-427.
21. Мамедов Х.Ф. Радиолит и фотолит безкислородных и кислородсодержащих водных растворов фенола. // *Естественные и технические науки*. 2014. т.6, в печати.
22. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М, Мир. 1981, 500 с.
23. Пискарев И.М. Очистка воды в открытых водоемах за счет цепных реакций, инициированных гидроксильными радикалами. Консультационный Инженерный Центр по проблемам очистки промышленных сточных вод. МГУ НИИЯФ-7, 2004, [http://depni.sinp.msu.ru/~piskarev/science/volum/large\\_volume.htm](http://depni.sinp.msu.ru/~piskarev/science/volum/large_volume.htm).
24. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 247 с.

### References:

1. Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivancova N.A. i dr. Sravnitel'noe issledovanie kinetiki razlozhenija fenola i nekotoryh SPAV v vodnyh rastvorah v dijelektricheskom bar'ernom razrjade atmosfernogo davlenija v kislorode / *Izv. vuzov. Himija i him. tehnol.* 2011. т.54, № 4, s. 110-114.
2. Stakovskij E.D., Tychinskaja L.Ju., Gajdukevich O.A. i dr. Fotoliz vodnyh rastvorov fenola. / *Struktura i dinamika molekulyarnyh sistem: Sbornik tezisov dokladov i soobshhenij na 12 Vserossijskoj konferencii «Jal'chik-2005», Jal'chik, 27 ijunja - 2 ijulja, 2005* Joshkar-Ola: Izd-vo MarGTU i dr. 2005, s. 193.
3. Kimura A., Taguchi M., Kojima T. et. al. Decomposition of nonylphenols in water by 60 Co -ray irradiation. / *JAERI-Res. Rept.* 2004 (2005), № 018, pr. 1-49. Libr. 42.
4. Pedatsur N., Grodkowski J. Rate constants for reactions of phenoxyl radicals in solution. // *J. Phys. Chem.* 2005. v. 34, № 1, p. 109-199.
5. Jeong J., Sekiguchi K., Sakamoto K. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluence using short-wavelength UV irradiation with TiO catalyst: Comparison of three UV sources. // *Chemosphere.* 2004. V.57, №7, pr. 663-671.
6. Podzorova E.A., Bychkov N.V. Fotoradiacionnoe okislenie fenola v vodnyh rastvorah. // *Himija vysok. jenergij.* 1979. т.13, № 2, s. 112-114.
7. Li S.F., Sun L.P, Huang L.L. Izuchenie kinetiki okislenija fenolov sistemoj UF/N2O2. / *Acta Sci. Natur. Univ. Sityatseni. Natur. Sci.* 2004. т.43, s. 99-102. Bibl. 5. Kit.; rez. angl.
8. Brusencova S.L., Pribush A.G., Shubin N.P., Dolin P.I. Radioliz vodnyh rastvorov fenola. // *Himija vysok. jenergij.* 1971. т.5, № 1, s. 83.
9. Pellizzari F., Follut F., Karpel N., Leitner V. A simplified reaction model predicting the effect of some parameters on the degradation of phenol in the electron beam process. / *Radiochim. Acta.* 2006. v.94, №8, pr.481-486. Libr. 14.
10. Mogilevich M.M., Pliss E.M. Okislenie i okislitel'naja polimerizacija nepredel'nyh soedinenij. М.: Himija, 1990. 240 s.

11. Szamrej I., Forys M. The radiolysis of hydrogen sulfide in the presence of sulfur hexafluoride. / Radiochem. Radionucl. Letters, 1981, V.47, №1-2, pp.89-93(89).
12. Pikaev A.K. Sovremennaja radiacionnaja himija. Radioliz gazov i zhidkostej. M, Nauka. 1986, t.2, 440 s.
13. Sakumoto A., Miyata T. Treatment of waste water by a combined technique of radiation and conventional method. // Radiat. Phys. Chem. 1984. v.24, №1, pr. 99-115.
14. Washino M. Treatment of waste water. // Radiat. Phys. Chem. 1981. v.18, №1-2, pr. 383-388.
15. Poterya V., Sistik L., Slavichek P., Farnik M. Hydrogen bond dynamics in the excited states: photodissociation of phenol in clusters. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. v.14, № 25, p. 8936-8944
16. Jemanujel' N.M., Knorre D.G. Kurs himicheskoj kinetiki. M: Vysshaja shkola, 1984, 463 s.
17. Podzorova E.A., Bychkov N.V. Fotoradiacionnoe okislenie fenola v vodnyh rastvorah v prisutstvii N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. // Himija vysok. jenergij. 1981. t.15, № 6, s. 501-503.
18. Dolin P.I., Shubin N.P., Brusencova S.L. Radiacionnaja ochildka vody. M.: Nauka, 1978, 152 s.
19. Denisova L.N., Denisov E.T, Metelica D.I. Okislenie fenola i naftolov molekuljarnym kislородом. // Izv. AN SSSR. Ser. him., 1969, № 8, s. 1657-1663.
20. Podzorova E.A., Plotnikova V.P., Bychkov N.V., Kasperovich A.I. Radioliz vodnyh rastvorov fenola v prisutstvii oksilitelej // Himija vysok. jenergij. 1976. t.10, № 5, s. 423-427.
21. Mamedov H.F. Radioliz i fotoliz bezkislородnyh i kislородsoderzhashhijh vodnyh rastvorov fenola. // Estestvennye i tehicheskie nauki. 2014. t.6, v pechati.
22. Okabe H. Fotohimija malyh molekul. M, Mir. 1981, 500 s.
23. Piskarev I.M. Ochildka vody v otkrytyh vodoemah za schet cepnyh reakcij, iniciirovannyh gidroksil'nymi radikalami. Konsul'tacionnyj Inzhenernyj Centr po problemam ochildki promyshlennyh stochnykh vod. MGU NIIJaF-7, 2004, [http://depni.sinp.msu.ru/-piskarev/science/volum/large\\_volume.htm](http://depni.sinp.msu.ru/-piskarev/science/volum/large_volume.htm).
24. Roginskij V.A. Fenol'nye antioksidanty. Reakcionnaja sposobnost' i jeffektivnost'. M.: Nauka, 1988, 247 s.

УДК 54

### Радиолиз и фотолитиз водных растворов фенола

Хагани Фарзулла оглы Мамедов

Институт Радиационных Проблем Национальной Академии Наук, Азербайджан  
Az1143, г. Баку-143, пр. Г. Джавида, 113  
E-mail: iradam@rambler.ru

**Аннотация.** Изучены кинетика превращения фенола и образования продуктов при радиолизе и фотолитизе водных растворов фенола. Определены эффекты увеличения скорости превращения фенола при добавлении молекулярного кислорода и снижение при добавлении активного хлора. Оценены термодинамические параметры элементарных реакций и лимитирующих стадий процессов. Уточнены пути протекания реакции и предложены механизмы соответствующих радиолитических и фотолитических процессов.

**Ключевые слова:** радиолиз и фотолитиз водных растворов фенола; молекулярный кислород; активный хлор; механизм процесса.