

**В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, Ю.О. Швадчина, А.Н. Сова,
Т.Н. Ситниченко, И.Е. Калиниченко**

ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ, ОЗОНИРОВАНИИ И O₃/УФ- ОБРАБОТКЕ РЕЧНОЙ ВОДЫ

Изучена кинетика образования пероксида водорода при УФ-облучении, озонировании и O₃/УФ-обработке воды р. Днепра и модельных растворов фульвокислот. Исследовано также разложение добавленного пероксида водорода при указанных способах обработки речных и модельных вод и влияние H₂O₂ на концентрацию растворенного озона.

Одним из наиболее распространенных в промышленном масштабе методов глубокого окисления, наряду с различными фотохимическими методами, является совместное применение двух окислителей – озона и пероксида водорода [1, 2]. O₃/H₂O₂-обработка (PEROXON-процесс) используется на мощных водопроводных станциях для удаления различных антропогенных микропримесей, в том числе соединений, вызывающих неприятные запахи, и снижает концентрацию бромат-ионов [3 – 5]. Совместное применение озона и пероксида водорода улучшает массоперенос озона из газовой в жидкую фазу и повышает степень деструкции примесей [6 – 8].

Эффективность системы O₃/H₂O₂ зависит от ряда факторов [2]: природы и концентрации субстрата и сопутствующих примесей; pH среды; выбора точек ввода и способа дозирования H₂O₂; соотношения доз введенных или прореагировавших окислителей (H₂O₂ и O₃) и скоростей их подачи. Известно, что различные сопутствующие соединения в водах, эффективно реагирующие со свободными радикалами типа ·ОН, например, гуминовые и фульвокислоты при повышенных концентрациях, а также высокие дозы пероксида водорода снижают степень деструкции примесей при O₃/H₂O₂- или O₃/H₂O₂/УФ-обработке воды [9 – 11]. Присутствие гуминовых и фульвокислот существенно повышает дозы окислителей, необходимых для достижения требуемой степени очистки природных или сточных вод от микропримесей [9, 12, 13]. В то же время гуминовые и фульвокислоты при низких концентрациях являются инициаторами разложения озона и других процессов свободно-радикального окисления [14, 15]. Возможно, что это связано с образованием пероксида водорода при

взаимодействии гумусовых веществ с озоном [9]. Этот аспект озонолиза гуминовых и фульвокислот привлек внимание исследователей лишь недавно, и возможность его использования для очистки природных вод требует всестороннего изучения.

Учитывая высокое содержание органических примесей (в основном фульвокислот) в источниках централизованного водоснабжения Украины, необходимо установить уровень концентраций пероксида водорода в зависимости от параметров озонирования и УФ-облучения речных вод и определить целесообразность дополнительного внесения H_2O_2 для повышения степени их очистки.

Цель данной работы – изучение кинетики образования и разложения пероксида водорода при УФ-облучении, озонировании и O_3 /УФ-обработке днепровской воды и модельных растворов фульвокислот и влияния H_2O_2 на разложение растворенного озона.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования использовали образцы днепровской воды, отобранной в разное время года, и модельные растворы речных фульвокислот в дистиллированной ($pH\ 6 \pm 0,2$) и модельной водах ($pH\ 7,9 \pm 0,2$). Модельная вода представляла собой раствор солей, содержащий ($мг/дм^3$): $Ca^{2+} - 40$, $Mg^{2+} - 4,9$, $Na^+ - 46$, $K^+ - 3,9$, $Cl^- - 71$, $SO_4^{2-} - 24$, $HCO_3^- - 122$. Для выделения фульвокислот из воды использовали сильноосновный анионит [16]. Рабочие растворы фульвокислот (табл. 1) получали разбавлением основного раствора ($\sim 1\ г/дм^3$) дистиллированной или модельной водой.

Таблица 1. Характеристика воды р. Днепра и модельных растворов фульвокислот

Образец	Номер образца	T, °C	pH	Цветность, град	A_{254} , $см^{-1}$	ХПК, $мгО/дм^3$	ПО, $мгО/дм^3$	ОУУ, $мг/дм^3$
Днепровская	1	27	7,9	36	0,36	49	–	17,1
	2	17	8,4	31	0,34	24	14,4	18,5
	3	29	7,9	44	0,43	34	14,0	13,8
Растворы фульвокислот*	4	23	6,3	55	0,49	46	14,7	17,9
	5	21	7,7	58	0,51	53	14,5	17,9
Дистиллированная	6	22	6,0	0	–	–	–	0,2
Модельная	7	22	7,8	1	–	–	–	0,6

* При концентрации фульвокислот $50\ мг/дм^3$. ПО – перманганатная окисляемость, ОУУ– общий органический углерод.

УФ-облучение, озонирование и O_3 /УФ-обработку речной воды, модельных растворов фульвокислот и самих матриц (дистиллированной и модельной вод) проводили на лабораторной установке, оснащенной компьютерной системой регистрации технологических параметров процесса озонирования [16], в реакторе барботажного типа диаметром 55 мм с погружным источником УФ-излучения, заключенным в кварцевый кожух диаметром 30 мм. Источником УФ-излучения служила ртутно-кварцевая лампа низкого давления ДРБ-8, энергия и интенсивность УФ-излучения которой составляли соответственно 2,0 Вт и 2,72 мВт/см². При объеме обрабатываемой воды 0,625 дм³ высота ее столба и облучаемой части равнялись соответственно 394 и 217 мм. Скорость подачи озона в реактор (v_{os}) составляла 1,4 – 4,6 мг/(мин·дм³) при изменении концентрации озона в озono-воздушной смеси в интервале 4,0 – 12,5 мг/дм³.

Концентрацию растворенного озона определяли по обесцвечиванию растворов индигокармина [17]. Концентрацию пероксида водорода в диапазоне 2 – 12 мг/дм³ контролировали фотометрическим методом ($\lambda = 410$ нм) по реакции H_2O_2 с $TiOSO_4$ в кислой среде [18]. Для определения H_2O_2 при более низких концентрациях ($\geq 0,002$ мг/дм³) применяли хемиллюминесцентный метод [19]. В стеклянную кювету вносили 1 см³ исследуемой воды, 1 см³ раствора ЭДТА ($5 \cdot 10^{-4}$ М), 2 см³ смеси растворов $K_3Fe(CN)_6$ ($1,25 \cdot 10^{-3}$ М), $K_4Fe(CN)_6$ ($5 \cdot 10^{-5}$ М), OsO_4 ($2 \cdot 10^{-6}$ М) и боратного буфера с рН 9,7 ($5 \cdot 10^{-3}$ М), добавляли 1 см³ раствора люминола ($5 \cdot 10^{-5}$ М) и измеряли интенсивность возникающего свечения с помощью хемиллюминесцентного фотометра.

Результаты и их обсуждение. Фоновая концентрация H_2O_2 в днепроvской воде (образцы № 1 – 3), растворах фульвокислот (образцы № 4, 5) и матрицах (образцы № 6, 7) составляла соответственно $< 0,003 – 0,012$, $0,006 – 0,008$ и $< 0,002$ мг/дм³.

УФ-облучение, озонирование и O_3 /УФ-обработка исследуемых образцов сопровождалась образованием пероксида водорода. Зависимость концентрации H_2O_2 от продолжительности УФ-облучения образцов носила линейный характер (рис. 1, 2). При озонировании и O_3 /УФ-обработке днепроvской воды и растворов фульвокислот концентрация H_2O_2 проходила через максимум в течение 10 – 20 мин (рис. 1, 2).

УФ-облучение речной воды приводило к образованию более высоких концентраций пероксида водорода по сравнению с модельными растворами фульвокислот (табл. 2). При озонировании и O_3 /УФ-обработке образцов наиболее высокие концентрации H_2O_2 наблюдались в растворах фульвокислот в дистиллированной воде при рН 6,3 (рис. 1, а). При обработке указанными способами растворов фульвокислот в модельной воде (рН 7,7) концентрация H_2O_2 была в 4 – 9 раз ниже (рис. 1, б,

табл. 2). Причем по сравнению с обработанными O_3 или $O_3/УФ$ матрицами концентрация H_2O_2 в присутствии фульвокислот повышалась в 2 – 5 раз (табл. 2).

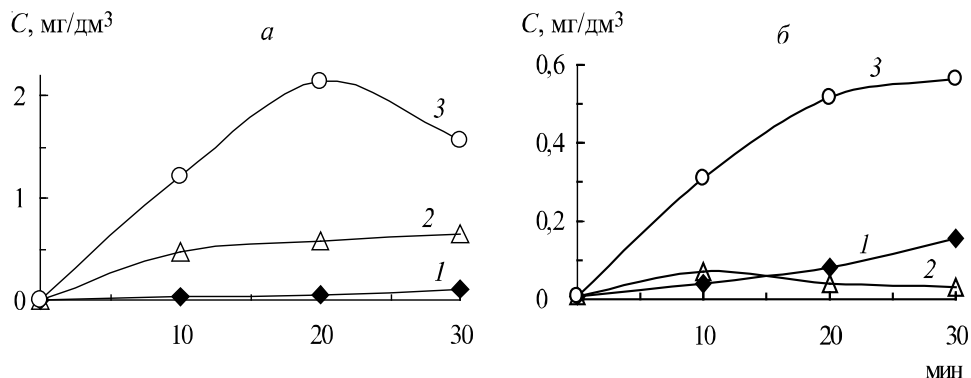


Рис. 1. Изменение концентрации H_2O_2 при УФ-облучении (1), озонировании (2) и $O_3/УФ$ -обработке (3) растворов фульвокислот в дистиллированной (а) и модельной (б) водах. Скорость подачи озона – 3,5 (а) и 4,4 мг/(дм³·мин) (б)

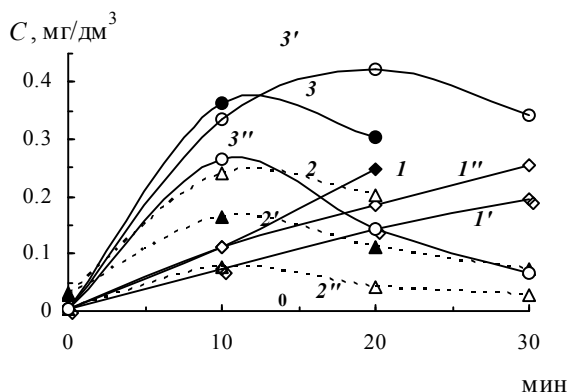


Рис. 2. Изменение концентрации H_2O_2 при УФ-облучении (1 – 1''), озонировании (2 – 2'') и $O_3/УФ$ -обработке (3 – 3'') образцов днепровской воды 1 (1–3), 2 (1'–3'), 3 (1''–3''). Скорость подачи озона – 1,4 (2, 3), 1,9 (2', 3') и 3,8 мг/(дм³·мин) (2'', 3'')

Концентрация H_2O_2 в образцах обработанной речной воды зависела от содержания в ней органических примесей и параметров озонирования (рис. 2). В озонированной речной воде концентрация H_2O_2 была выше, чем в растворах фульвокислот при том же значении рН, но намного ниже, чем в слабокислых растворах фульвокислот (рН 6,3). В то же время при $O_3/УФ$ -обработке речной воды максимальные концентрации H_2O_2 были ниже, чем в обоих модельных растворах фульвокислот (табл. 2).

Таблица 2. Максимальные концентрации H_2O_2 , найденные экспериментально, при УФ-облучении, озонировании и O_3 /УФ-обработке исследуемых вод в течение 30 мин

Образец	Параметры озонирования		$C_{H_2O_2}$, мг/дм ³		
	C_{O_3} , мг/дм ³	v_{O_3} , мг/(дм ³ ·мин)	УФ	O_3	O_3 /УФ
Днепровская	4,0 – 10,9	1,4 – 3,9	0,26	0,24	0,42
Раствор фульвокислот (рН 6,3)	10,1 – 10,8	3,4 – 4,6	0,10	0,65	2,14
То же (рН 7,7)	11,4 – 12,4	4,0 – 4,6	0,16	0,07	0,56
Дистиллированная (рН 6)	10,8 – 11,8	4,0 – 4,3	0,12	0,19	0,44
Модельная (рН 7,8)	10,8 – 11,8	4,0 – 4,3	0,03	0,03	0,31

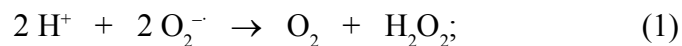
Примечание. C_{O_3} – концентрация O_3 в озono-воздушной смеси, v_{O_3} – скорость подачи O_3 .

В общем, совместное действие озона и УФ-излучения на речные или модельные воды приводило к повышению концентрации H_2O_2 по сравнению с их озонированием или УФ-облучением в несколько раз или даже в несколько десятков раз (рис. 1, 2, табл. 2). Однако при продолжительности обработки речной воды более 10 – 15 мин концентрация H_2O_2 после УФ-облучения могла значительно превышать таковую после озонирования, а иногда – даже после O_3 /УФ-обработки (образец 3) (рис. 2).

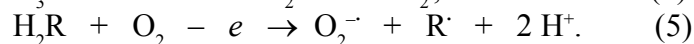
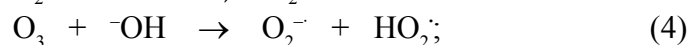
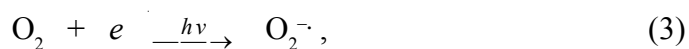
Таким образом, наиболее высокие концентрации пероксида водорода наблюдаются при озонировании и O_3 /УФ-обработке раствора фульвокислот в слабокислой среде (рН 6,3), в то время как в растворе фульвокислот в слабощелочной среде (рН 7,7) или непосредственно в речной воде (рН 7,9 – 8,4) они в несколько раз ниже. Наименьшие концентрации H_2O_2 обнаружены при УФ-облучении и озонировании модельной воды, имитирующей неорганический состав речной (рН 7,8), в отсутствие органических примесей.

Наличие максимумов на кинетических кривых изменения концентрации пероксида водорода при обработке речной воды или растворов фульвокислот озоном или O_3 /УФ свидетельствует о том, что определенное аналитическое значение этой концентрации является результирующим двух противоположных процессов – образования пероксида водорода и его разложения.

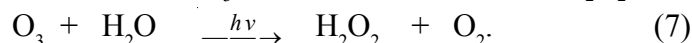
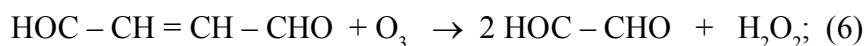
Процессы, связанные с образованием и разложением пероксида водорода при воздействии на воду УФ-излучения или озона, протекают с участием свободных радикалов $HO\cdot$, $HO_2\cdot$; продуктов ионизации этих радикалов $O^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot-}$, других активных форм кислорода, а также органических свободных радикалов типа $R\cdot$, $ROO\cdot$ [1, 20]. Пероксид водорода образуется при диспропорционировании анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$ или рекомбинации радикалов $\cdot OH$:



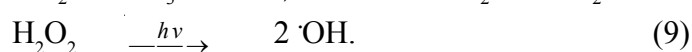
В свою очередь, к первичным процессам образования анион-радикалов O_2^- относятся: взаимодействие растворенного кислорода с сольватированными электронами, возникающими при облучении природной воды; разложение растворенного озона, катализируемое гидроксильными ионами; химическое или фотохимическое окисление некоторых органических соединений:



Источниками пероксида водорода являются также процессы озонолиза олефиновых соединений, например непредельных альдегидов (муконового, малеинового, fumarового) или соответствующих кислот, образующихся при расщеплении ароматических соединений озоном [21], и фотохимического разложения озона:



С другой стороны, пероксид водорода интенсивно разлагается при взаимодействии с растворенным озоном или воздействии УФ-излучения с образованием высокоактивных гидроксил-радикалов, способных быстро окислять широкий спектр органических соединений [1]:



Для экспериментального подтверждения участия пероксида водорода в процессах разложения растворенного озона, деструкции органических примесей речных вод и для определения диапазона приемлемых его доз нами изучена кинетика разложения добавленного H_2O_2 в процессе УФ-облучения, озонирования и $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработки модельных и речных вод при варьировании рН и дозы H_2O_2 .

Характер кинетических кривых изменения концентрации пероксида водорода при дополнительном его введении в речную воду или растворы фульвокислот существенно зависел от способа обработки, дозы H_2O_2 и рН среды (рис. 3, 4).

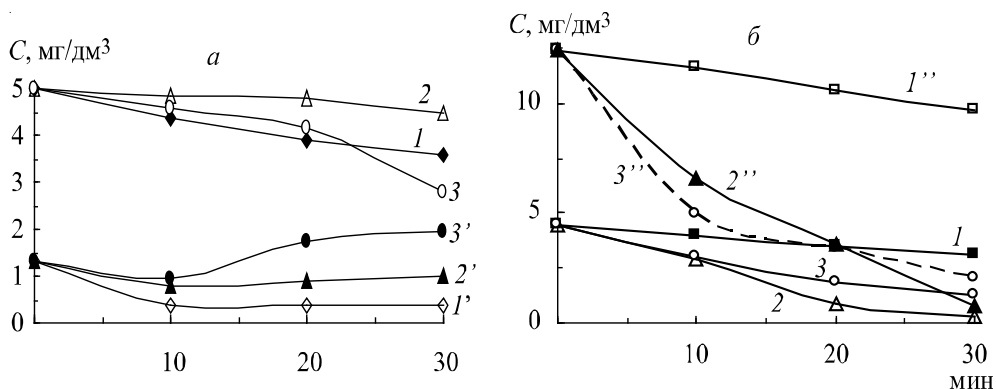


Рис. 3. Изменение концентрации добавленного H_2O_2 при УФ-облучении (1 – 1''), озонировании (2 – 2'') и O_3 /УФ-обработке (3 – 3'') растворов фульвокислот в дистиллированной (а) и модельной (б) водах. Скорость подачи озона – 3,5 (2, 3), 4,6 (2', 3') (а) и 4,1 мг/(дм³·мин) (б); доза H_2O_2 – 5 (1 – 3), 1 (1' – 3') и 12 мг/дм³ (1'' – 3'')

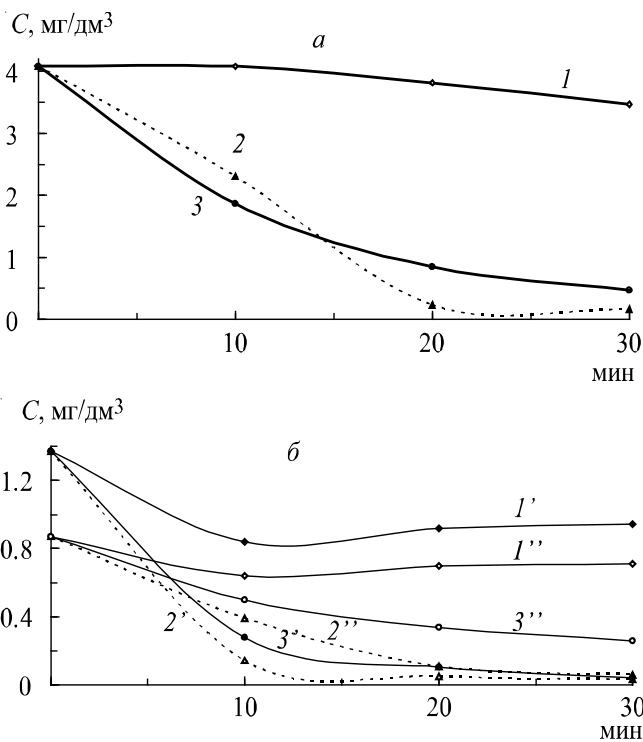


Рис. 4. Изменение концентрации добавленного H_2O_2 при УФ-облучении (1 – 1''), озонировании (2 – 2'') и O_3 /УФ-обработке (3 – 3'') образцов днепровской воды 3 (1 – 3, 1' – 3') и 2 (1'' – 3''). Скорость подачи озона – 3,8 (2, 3, 2', 3') и 1,9 мг/(дм³·мин) (2'', 3''); доза H_2O_2 – 5 (а) и 1 мг/дм³ (б)

Добавленный пероксид водорода наиболее быстро и полно (> 99 % в течение 3 – 6 мин) разлагался при озонировании модельной воды (образец 7); при обработке остальных образцов всеми изученными способами заметная остаточная концентрация H_2O_2 сохранялась в течение 30 мин (рис. 3, 4). Например, после O_3 /УФ-обработки или УФ-облучения модельной воды в течение 30 мин конечное содержание H_2O_2 составляло соответственно 6 – 17 и 52 – 76 % от внесенной дозы. При озонировании, O_3 /УФ-обработке и УФ-облучении раствора H_2O_2 (1 – 5 мг/дм³) в дистиллированной воде наблюдалось снижение его концентрации за то же время соответственно на 53 – 82; 60 – 88 и 26 – 40 %.

В днепровской воде добавленный пероксид водорода разлагался на 96 – 97; 88 – 96 и 16 – 31 % при соответственно озонировании, O_3 /УФ-обработке и УФ-облучении в течение 30 мин (рис. 4). Кинетика разложения H_2O_2 существенно зависела от параметров озонирования (рис. 4, б). Близкая к речной воде степень разложения H_2O_2 (доза H_2O_2 – 5 – 12 мг/дм³) наблюдалась при обработке указанными способами растворов фульвокислот в модельной воде (соответственно 93 – 94; 71 – 83 и 21 – 22 %) (рис. 3, б). В то же время в растворах фульвокислот в дистиллированной воде степень разложения H_2O_2 в течение 30 мин составляла лишь соответственно 11; 44 и 28 % (рис. 3, а). Отметим также, что разложение добавленного пероксида водорода в этом случае заметно ускорялось после полного обесцвечивания раствора фульвокислот и снижения A_{254} на > 60 – 70 %.

Таким образом, максимальная степень разложения добавленного H_2O_2 (доза 5 мг/дм³) среди рассматриваемых процессов достигалась при озонировании в течение 30 мин речной воды или раствора фульвокислот в модельной воде ($pH \geq 7,5$), наименьшая – при их УФ-облучении (рис. 3, 4). С другой стороны, при озонировании раствора фульвокислот в дистиллированной воде ($pH 6,3$) снижение концентрации добавленного H_2O_2 (5 мг/дм³) было наименьшим. Необходимо отметить, что O_3 /УФ-обработка речной воды не повышала степень разложения пероксида водорода по сравнению с озонированием.

При низкой дозе пероксида водорода (1,3 мг/дм³) в процессе H_2O_2 /УФ- или O_3 / H_2O_2 -обработки раствора фульвокислот в дистиллированной воде сохранялась определенная стационарная концентрация H_2O_2 (соответственно ~ 30 и 60 – 80 % от введенной дозы), а при O_3 / H_2O_2 /УФ-обработке в течение 30 мин она возрастала в ~ 1,5 раза (рис. 3, а). Аналогичный характер кинетических кривых и довольно высокие стационарные концентрации пероксида водорода (69 – 95 % от введенной дозы 0,9 – 1,4 мг/дм³) наблюдались также при H_2O_2 /УФ-обработке днепровской воды (рис. 4, б). Полученные данные свидетельствуют о том, что интенсивность УФ-облучения была недостаточной для более полного разложения

H_2O_2 в присутствии фульвокислот. Согласно [9] в присутствии гуминовых кислот (5 – 7 мг/дм³ по ООУ) доля УФ-излучения, взаимодействующего с H_2O_2 , снижалась до 7 – 10 %. Основная часть света поглощалась органическими примесями.

Проведенные расчеты показали, что скорости образования пероксида водорода и разложения добавок H_2O_2 описываются соответственно уравнениями нулевого (10) и псевдопервого порядка (11)

$$d [H_2O_2]/dt = k_1; \quad (10)$$

$$-d [H_2O_2]/dt = k_2[H_2O_2]. \quad (11)$$

Значения констант скорости (табл. 3) определяются параметрами процессов озонирования и УФ-облучения.

Скорость образования H_2O_2 при озонировании модельных растворов фульвокислот (образцы 4, 5) или соответствующих матриц (образцы 6, 7) в 5 – 10 раз выше, чем при УФ-облучении (табл. 3). Значения соответствующих констант скорости образования H_2O_2 при обработке речных вод различаются в 1,5 – 2 раза. Совместное действие озона и УФ-излучения оказывает синергетический эффект на скорость образования H_2O_2 в исследуемых образцах, повышая константу скорости в 1,4 – 2 раза по сравнению с суммой таковых при озонировании и УФ-облучении.

Скорость разложения добавленного H_2O_2 в процессе озонирования речных и модельных вод также существенно превышает скорость его фотолитического разложения, в частности при рН воды > 7,5 – более чем на порядок (табл. 3). Как снижение рН среды, так и присутствие органических примесей в несколько раз замедляют разложение H_2O_2 при озонировании воды.

Таблица 3. Рассчитанные значения констант скорости образования и разложения H_2O_2 и значения его стационарной концентрации

Образец	k_1 , мг/(дм ³ ·мин)		k_2 , мин ⁻¹		$[H_2O_2]_c$, мг/дм ³	
	УФ	O ₃	УФ	O ₃	УФ	O ₃
Днепровская (рН 7,9)	0,012	0,025	0,014	~ 0,25	~ 0,8	~ 0,10
То же (рН 8,4)	0,0093	0,015	0,013	~ 0,1	~ 0,7	~ 0,15
Раствор фульвокислот (рН 6,3)	0,0040	~ 0,06	0,011	~ 0,06	0,35	~ 1,0
То же (рН 7,7)	0,0065	~ 0,03	0,016	~ 0,3	0,40	~ 0,10
Дистиллированная (рН 6)	0,0043	0,025	0,016	0,11	0,27	0,15
Модельная (рН 7,8)	0,0011	0,015	0,022	0,65	0,05	0,023

Кинетика разложения H_2O_2 при совместном действии озона и УФ-излучения носит очень сложный характер и, как показали приближенные расчеты, не может быть представлена в виде относительно простых зависимостей. При этом имеет место резкое одновременное снижение концентраций пероксида водорода и озона со временем, а также повышение коэффициента светопропускания раствора.

Скорость снижения концентрации добавленного H_2O_2 при O_3 /УФ-обработке заметно превышала таковую при озонировании лишь для образцов со слабокислой средой (табл. 4).

Таблица 4. Начальная скорость снижения концентрации H_2O_2 при разных введенных дозах в условиях озонирования и O_3 /УФ-обработки исследуемых вод

Образец	Скорость разложения H_2O_2 , %/мин			
	1 мг/дм ³ H_2O_2		5 мг/дм ³ H_2O_2	
	O_3	O_3 /УФ	O_3	O_3 /УФ
Днепровская (рН 8,4)	5,5	4,3	–	–
То же (рН 7,9)	9,0	8,0	9,0*	5,4*
Раствор фульвокислот (рН 6,3)	4,0	2,9	0,4	0,8
То же (рН 7,7)	–	–	7,1*	4,1*
Дистиллированная (рН 6)	3,1	5,6	4,5	8,7
Модельная (рН 7,8)	33,2	12,5	28,6	9,2

Примечание. Компенсационные процессы образования H_2O_2 , в отличие от данных табл. 3, не учитывали. * После небольшого индукционного периода.

Различия в скорости изменения концентрации H_2O_2 при озонировании и O_3 /УФ-обработке речной воды или слабощелочных модельных растворов фульвокислот в начальный период были незначительны. Но с увеличением продолжительности обработки скорость разложения H_2O_2 при озонировании в $\sim 1,5 - 2,5$ раза превышала таковую при O_3 /УФ-обработке (табл. 4), что обусловлено, по-видимому, существенно различающейся концентрацией растворенного озона (соответственно 0,2 – 2,2 и 0,04 – 0,25 мг/дм³). При этом низкая скорость фотолитического разложения H_2O_2 (табл. 3) не компенсирует снижение скорости его разложения при взаимодействии с растворенным озоном. Указанные закономерности кинетики разложения пероксида водорода необходимо учитывать при выборе его приемлемых доз для разных способов обработки природных вод.

В табл. 3 приведены также результаты расчетов стационарной концентрации H_2O_2 по уравнению

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_c = k_1/k_2 \quad (12)$$

Из данных табл. 2 и 3 видно, что рассчитанные значения стационарных концентраций H_2O_2 лучше согласуются с найденными экспериментально максимальными значениями в процессе озонирования, чем при УФ-облучении. Очевидно, что для достижения максимально возможной концентрации пероксида водорода необходимо более продолжительное УФ-облучение.

Анализ полученных результатов (рис. 1, 2, табл. 2, 3) свидетельствует, что УФ-облучение и озонирование речных вод могут приводить к образованию H_2O_2 в количествах, превышающих его ПДК в питьевой воде, составляющую $0,1 \text{ мг/дм}^3$ [22]. Вероятно, наблюдаемый в ряде случаев бактериостатический эффект (эффект "последствия") при средних дозах УФ-облучения природных вод, содержащих гумусовые соединения [23], был обусловлен образованием H_2O_2 .

Концентрация растворенного озона в дистиллированной воде (рис. 5, а), растворах фульвокислот (рис. б) или речной воде (рис. 5, б) заметно снижалась при их озонировании или $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработке в присутствии добавок H_2O_2 . В то же время добавки пероксида водорода ($1,1 - 5,6 \text{ мг/дм}^3$) не влияли на концентрацию растворенного озона при озонировании модельной воды, поскольку из-за высокой скорости разложения H_2O_2 в этом образце его остаточная концентрация быстро снижалась до $\leq 0,01 \text{ мг/дм}^3$.

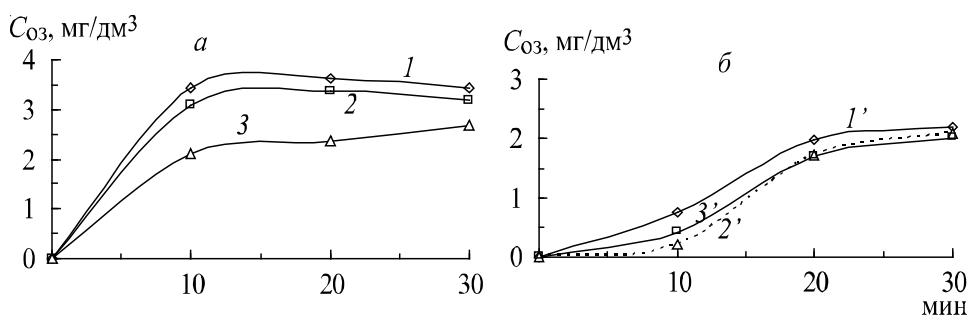


Рис. 5. Изменение концентрации растворенного озона при озонировании дистиллированной (а) и речной (б) вод в присутствии 0 (1, 1'), 1 (2, 2') и 5 мг/дм^3 H_2O_2 (3, 3'). Скорость подачи $\text{O}_3 - 4,1$ (а), $3,7 \text{ мг/(дм}^3 \cdot \text{мин)}$ (б)

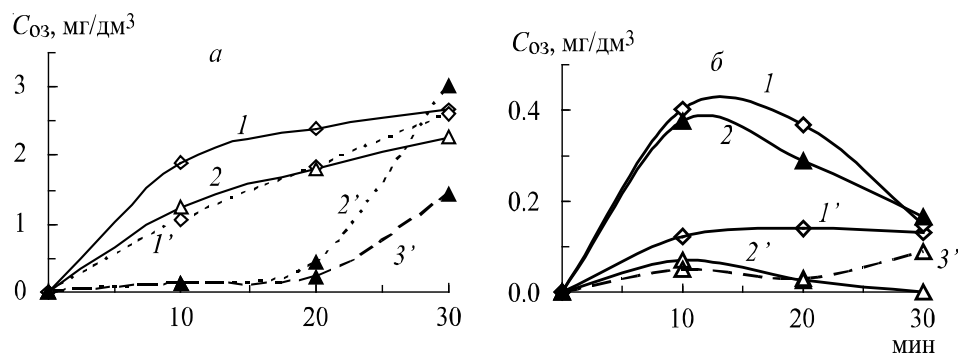


Рис. 6. Изменение концентрации растворенного озона при озонировании (а), O_3 /УФ-обработке (б) растворов фульвокислот в дистиллированной (1, 2) и модельной (1' – 3') водах в присутствии 0 (1, 1'), 5 (2, 2') и 12 мг/дм³ H_2O_2 (3'). Скорость подачи O_3 – 3,7 (1), 3,5 (2), 4,6 (1'), 4,1 мг/(дм³·мин) (2', 3')

Следовательно, H_2O_2 участвует в разложении растворенного озона при озонировании природных вод и, возможно, инициирует при этом процессы цепного радикального окисления органических примесей.

Выводы. Таким образом, УФ-облучение, озонирование и O_3 /УФ-обработка речных вод с высоким содержанием органических примесей сопровождаются образованием пероксида водорода. Поэтому исследуемые процессы можно рассматривать как системы H_2O_2 /УФ, O_3 / H_2O_2 и O_3 / H_2O_2 /УФ. Необходимо контролировать концентрацию пероксида водорода при озонировании и УФ-облучении речных вод, особенно содержащих значительные количества органических примесей или характеризующихся пониженным значением рН, чтобы предотвратить образование H_2O_2 при концентрациях, превышающих ПДК для питьевой воды. H_2O_2 инициирует разложение озона как при озонировании, так и при O_3 /УФ-обработке природных вод, что должно несколько нивелировать различия в эффективности водоочистки указанными способами.

Учитывая значения концентраций образующегося H_2O_2 и скорость его разложения, можно предположить, что добавки пероксида водорода могут быть целесообразны при озонировании днепровской воды. Причем при однократной добавке H_2O_2 к речной воде перед ее обработкой диапазон приемлемых доз не будет превышать 5 мг/дм³. Более внимательно следует рассматривать возможность добавок H_2O_2 при O_3 /УФ-обработке. Низкая скорость разложения пероксида водорода при параметрах УФ-облучения, используемых в данной работе, не позволяет рассчитывать на высокую эффективность окисления органических примесей при H_2O_2 /УФ-обработке.

Резюме. Вивчено кінетику утворення пероксиду водню при УФ-опроміненні, озонуванні та O₃/УФ-обробці води р. Дніпра і модельних розчинів фульвокислот. Досліджено також розклад добавленого пероксиду водню при вказаних способах обробки річкових і модельних вод та вплив H₂O₂ на концентрацію розчиненого озону.

*V.V. Goncharuk, V.F. Vakulenko, J.O. Shvadchyna, A.N. Sova,
T.N. Sytnichenko, I.E. Kalinichenko*

**FORMATION AND DECOMPOSITION OF HYDROGEN
PEROXIDE AT A UV-IRRADIATION, OZONATION AND O₃/UV-
TREATMENT OF RIVER WATER**

Summary

Kinetics of hydrogen peroxide formation at UV-irradiation, ozonation and O₃/UV-treatment of r. Dnieper water and model solutions of fulvic acids has been studied. The decomposition of added hydrogen peroxide in the course of treatment of river and model waters with all methods mentioned and influence of H₂O₂ on dissolved ozone concentration have been investigated.

1. *Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф. // Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды. – Киев: Наук. думка, 2005. – С. 89 – 160.*
2. *Gogate P.R., Pandit A.B. // Adv. in Environ. Res. – 2004. – 8. – P. 553 – 597.*
3. *Von Gunten U. // Water Res. – 2003. – 37, N 7. – P. 1443 – 1467.*
4. *Camel V., Bermond A. // Ibid. – 1998. – 32, N 11. – P. 3208 – 3222.*
5. *Бо Д., Герасимов Г.Н. // Водоснабжение и сан. техника – 2000. – № 1. – С. 26 – 29.*
6. *Duguet J.P., Brodard E., Dussert B., Mallevalle J. // Ozone: Sci. and Eng. – 1985. – 7, N 3. – P. 242 – 258.*
7. *Andreozzi R., Caprio V., Insola A. et al. // Water Res. – 2000. – 34, N 2. – P. 620 – 628.*
8. *Beltran F.J., Encinar J. M., Gonzalez J.F. // Ibid. – 1997. – 31, N 10. – P. 2415 – 2428.*
9. *Latifogli A., Gurol M.D. // Ibid. – 2003. – 37, N 8. – P. 1879 – 1889.*
10. *Beltran F.J., Encinar J. M., Alonso M. A. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – 37, N 1. – P. 32 – 40.*
11. *Sutherland J., Adams C., Kekobad J. // Water Res. – 2004. – 38, N 1. – P. 193 – 205.*

12. *Safarzaden-Amiri A.* // *Ibid.* – 2001. – **35**, N 15. – P. 3706 – 3714.
13. *Kosaka K., Yamada H., Matsui S., Shishida K.* // *Water Sci. and Technol.* – 2000. – **42**, N 7/8. – P. 353 – 361.
14. *Xiong F., Croue J. P., Legube B.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 1992. – **26**, N 5. – P. 1059 – 1064.
15. *Ma J., Graham N.J.D.* // *Water Res.* – 1999. – **33**, N 3. – P. 785 – 793.
16. *Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н. и др.* // *Химия и технология воды.* – 2003. – **25**, № 5. – С. 407 – 427.
17. *Bader H., Hoigne J.* // *Ozone: Sci. and Eng.* – 1982. – **4**, N 1. – P. 169 – 176.
18. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
19. *Калиниченко И.Е., Ткачук Т.М., Пилипенко А.Т.* // *Журн. аналит. химии.* – 1985. – **40**, № 9. – С. 1581 – 1585.
20. *Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В.* // *Хим. физика.* – 1997. – **16**, № 12. – С. 55 – 68.
21. *Гончарук В.В., Потапченко Н.Г., Вакуленко В.Ф.* // *Химия и технология воды* – 1995. – **17**, № 1. – С. 3 – 33.
22. *СанПин 2.1.4.1074-01.* Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М.: Фед. центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. – 103 с.
23. *Lund V., Hongve D.* // *Water Res.* – 1994. – **28**, N 5. – P. 1111 – 1116.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А. В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 22.02.2007