

На правах рукописи

Соловьева Анна Алексеевна

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ
ФЕНОЛОВ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иваново 2009

Работа выполнена на кафедре общей химии ГОУ ВПО «Белгородский государственный университет».

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Лебедева Ольга Евгеньевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

Макаров Сергей Васильевич
Ивановский государственный
химико-технологический
университет

доктор химических наук,
профессор

Михаленко Ирина Ивановна
Российский университет дружбы
народов

Ведущая организация: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Защита состоится « » 2009 г. в на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу:

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «ИГХТУ» по адресу:

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан « »

2009 г.

Учёный секретарь
совета по защите докторских и
кандидатских диссертаций

Егорова Е. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Обнаружение радикальных процессов окисления органических веществ пероксидом водорода в присутствии ионов железа (реакция Фентона) дало начало развитию так называемых Передовых Окислительных Процессов (Advanced Oxidation Processes, AOPs), которые применяются для обработки сточной, грунтовой и питьевой вод, загрязненных органическими веществами. Толчком для бурного развития AOPs послужило введение во многих странах строгих ограничений на качество используемой и сбрасываемой воды.

В данной работе изучались процессы окислительной деструкции моно- и динитрозамещенных фенолов. Крупномасштабное изготовление и использование замещенных фенолов и их производных в химической промышленности (синтез красок, пестицидов, взрывчатых веществ и т.д.) привело к существенному загрязнению почв и грунтовой воды этими соединениями. Биологическое разложение нитропроизводных фенола крайне затруднено их токсичностью по отношению к микроорганизмам, особенно в высоких концентрациях. Разработка новых окислительно-деструктивных технологий имеет принципиальное значение именно в тех случаях, когда речь идет о детоксификации загрязнителей, устойчивых к биодegradации. При растущем многообразии загрязнителей-ксенобиотиков универсальные окислительные системы еще долгое время не потеряют своей актуальности.

Цель работы - выявление физико-химических закономерностей окисления нитропроизводных фенола в водных растворах пероксидом водорода в присутствии гомогенных или гетерогенных источников ионов железа.

В связи с поставленной целью в задачи работы входило: изучение продуктов окислительной деструкции нитрофенолов; исследование кинетических закономерностей разложения моно- и динитрофенолов в гомогенных условиях, определение оптимальных условий окисления нитрофенолов - концентрации субстрата, пероксида водорода, ионов железа, влияния присутствия неорганических солей; синтез и изучение свойств твердых источников железа, эффективных в процессах разложения нитрофенольных соединений.

Научная новизна. Выполнено систематическое изучение кинетики разложения четырех нитрозамещенных фенолов реагентом Фентона при широком диапазоне варьирования соотношений концентраций реагентов. Впервые изучено влияние высоких концентраций неорганических нитратов, хлоридов и сульфатов на процесс окисления нитрофенолов реактивом Фентона. Показано, что хлориды ингибируют данную реакцию, тогда как присутствие других анионов не оказывает существенного влияния на ход реакции. Показана принципиальная возможность осуществления реакции окисления нитрофенолов посредством радикального распада пероксида водорода, протекающего на поверхности синтетических железосиликатов.

Практическая значимость. Предложен способ окислительной деструкции экополлютантов на основе нитрофенолов любого происхождения в мягких условиях при атмосферном давлении. Данный способ может быть использован для очистки сточных вод от нитрозамещенных фенолов, инактивации негодных и запрещенных к применению пестицидов на основе нитрофенолов и для других мероприятий, направленных на охрану окружающей среды.

Вклад автора. Экспериментальные исследования, освоение методик и подбор оптимальных условий эксперимента проведены лично автором. Планирование

эксперимента, обработка и обсуждение результатов выполнены под руководством д.х.н., профессора Лебедевой О.Е.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на: межвузовской научной конференции «Проблемы экологии в науке и образовании» (Курск, 2004 г.); 3-й Международной конференции «Экологическая химия» (Кишинев, Молдавия, 2005); 7-м и 9-м Европейских совещаниях по химии окружающей среды (ЕМЕС7, Брно, Чехия, 2006 и ЕМЕС9, Жирона, Испания, 2008), 10-м Международном симпозиуме по активации диоксида и гомогенному каталитическому окислению (ADNOC 10, Венеция, Италия, 2008), научном семинаре стипендиатов программы «Михаил Ломоносов 2007-2008» (Москва, 2008).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 12 работах, в том числе - в 3 статьях в журналах из списка ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 104 страницах машинописного текста, включает 42 рисунка, 8 таблиц и приложение. Библиография содержит 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 представляет собой обзор литературы по окислению органических веществ реактивом Фентона. Данные о кинетических закономерностях деструктивного окисления 3-нитрофенола в литературе отсутствуют, для 4-нитрофенола, 2,4- и 2,6-динитрофенолов неполны и противоречивы. Рассматривается радикально-цепной механизм разложения пероксида водорода в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2$. Описано влияние физико-химических факторов - pH среды, температуры, соотношения реагентов, природы субстрата, воздействия ультрафиолетового/видимого излучения на эффективность окисления органических веществ системой Фентона. Представлены сведения о возможности применения твердофазных источников железа в качестве катализатора в процессе радикального разложения пероксида водорода.

В главе 2 приведены характеристики используемых реактивов и приборов, изложены экспериментальные методики. Окислительную деструкцию нитрофенолов в гомогенных условиях осуществляли при 23°C в водных растворах объемом 25 мл. В исследуемый раствор добавляли рассчитанные количества раствора пероксида водорода и раствора сульфата железа (II) или (III). Окисление 2,4-динитрофенола в гетерогенных условиях протекало при температуре 23°C в водных растворах объемом 25 мл. Концентрация субстрата составляла 0,25 ммоль/л, навеска твердого железосодержащего образца - 4 г/л, концентрация пероксида водорода 8,0 ммоль/л.

Измерение pH проводилось на pH-метре Mettler Toledo. За изменением концентрации нитрофенолов в растворе следили спектрофотометрическим методом по изменению интенсивности поглощения. Максимум поглощения определяли для каждого нитрофенола. Регистрацию спектров проводили на спектрофотометре UV/Vis Specord 50. За изменением удельной электропроводности наблюдали с помощью кондуктометра «Анион-7020».

Начальную скорость окисления нитрофенолов рассчитывали путем аппроксимации кинетических кривых уравнениями полиномов и вычисления производной данной функции при $t=0$.

Изучение продуктов окислительной деструкции нитрофенолов проводили методом ПМР-спектроскопии. Для исключения влияния на спектр протонов растворителя растворы готовили в тяжелой воде. Спектры регистрировали на приборе TESLA BS 567A (с рабочей частотой 100 МГц) при температуре 20°C. В качестве стандарта использовали ДСС.

Железосиликаты синтезировали методом соосаждения компонентов из раствора при совместном гидролизе спиртового раствора тетраэтоксисилана и водного раствора хлорида железа. Еще одна серия железосиликатов, а также набор железосодержащих образцов, нанесенных на оксид алюминия, были получены методом адсорбции хлорида железа (III).

Текстурные характеристики (площадь поверхности, объем пор, распределение пор по размерам) твердых железосодержащих образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Эксперимент проводился автоматически на установке AUTOSORB-1C, фирмы Quantachrome Corporation. Данные о морфологии образцов получены методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Quanta 200 3D в Центре коллективного пользования оборудованием БелГУ.

Каталитическую конверсию метилбутинола проводили на установке проточного типа при температуре 120°C. Анализ продуктов осуществлялся с методом ГЖХ (60-м капиллярная колонка с фазой Optima Wax).

В главе 3 представлены результаты работы и их обсуждение.

Гомогенное окисление нитрофенолов

Для подробных исследований были выбраны два мононитрофенола – 3-нитрофенол и 4-нитрофенол – и два динитрофенола – 2,4-динитрофенол и 2,6-динитрофенол.

Для установления закономерностей протекания процесса окисления важна информация о конечных продуктах и устойчивых интермедиатах. Проведенные исследования показали, что окисление моно- и динитрофенолов реактивом Фентона в водных растворах сопровождается изменением электропроводности растворов. Возможно, рост электропроводности связан с появлением и накоплением в растворе продуктов деструкции – карбонат-анионов, нитрат-анионов.

Реакционная смесь изучалась также методом ПМР-спектроскопии. Для исключения влияния на спектр протонов растворителя спектры регистрировали в тяжелой воде. Были зарегистрированы спектры чистого 4-нитрофенола и реакционной смеси после нескольких суток окисления.

В спектре исходного нитрофенола отчетливо видны сигналы с химическими сдвигами порядка 7 и 8 м.д., соответствующие протонам ароматического кольца. Также наблюдается достаточно интенсивный сигнал от протонов обычной воды (химический сдвиг порядка 5,3 м.д.); в области более низких значений химических сдвигов никаких сигналов не зафиксировано. В ПМР спектре реакционной смеси отсутствуют сигналы ароматических протонов, не появилось новых сигналов от органических протонов, наблюдаются только сигналы протонов воды. Относительная интенсивность последних выросла, что согласуется с представлением о воде как одном из основных продуктов окисления. Таким образом, имеются все основания рассматривать изучаемый процесс как необратимую реакцию полной минерализации субстратов.

В дальнейших экспериментах изучали кинетику

разложения моно- и динитрофенолов пероксидом водорода в присутствии сульфата железа (II). Концентрация пероксида водорода варьировалась от 2 до 16 ммоль/л, а концентрация ионов железа (II) – от 0,03 до 0,50 ммоль/л. Начальная концентрация субстрата во всех экспериментах была постоянной и составляла 0,25 ммоль/л.

На рисунках 1-2 приведены кинетические кривые окисления 2,4-динитрофенола при различных концентрациях H_2O_2 и Fe^{2+} . Кривые для 3-, 4-нитрофенола и 2,6-динитрофенола аналогичны. Для 2,4-динитрофенола оптимальная концентрация пероксида водорода составляет 8 ммоль/л, при такой концентрации скорость процесса наиболее высока. Снижение содержания пероксида водорода до 4,0 ммоль/л замедляет скорость окисления динитрофенола. Повышение концентрации пероксида водорода до 16 ммоль/л незначительно снижает эффективность процесса. Для окисления 2,6-динитрофенола и моонитрофенолов прослеживается аналогичная тенденция.

Затрачиваемое количество пероксида водорода превосходит стехиометрическое в 2,3 раза. Вероятно, происходит побочное расходование пероксида водорода на разложение, например, с выделением кислорода.

Эффективность окисления нитрофенолов зависит также от содержания ионов железа (II) в растворе. Анализ формы кинетических кривых позволяет предположить, что в присутствии большого количества ионов железа наступает торможение процесса окисления нитрофенолов. Кинетические кривые выходят на стационар, и изменения концентрации нитрофенолов происходят крайне медленно, либо прекращаются.

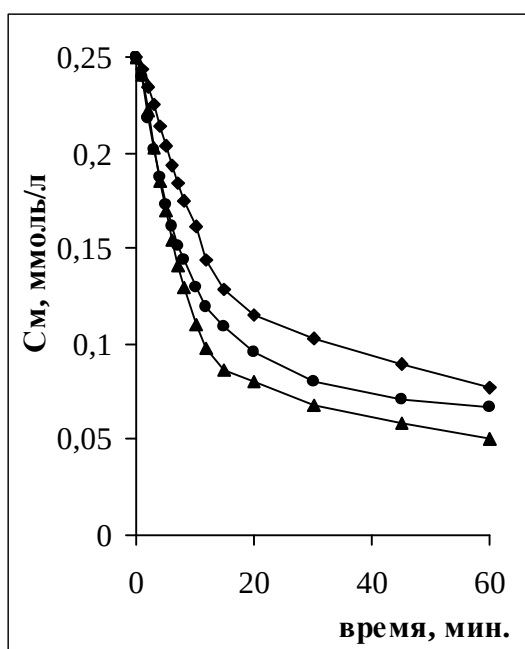


Рис.1. Кинетические кривые разложения 2,4-ДНФ в растворах с различным содержанием H_2O_2 . $[\text{Fe}^{2+}] = 0,25$ ммоль/л; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4$ (■); 8 (▲); 16 (●) ммоль/л

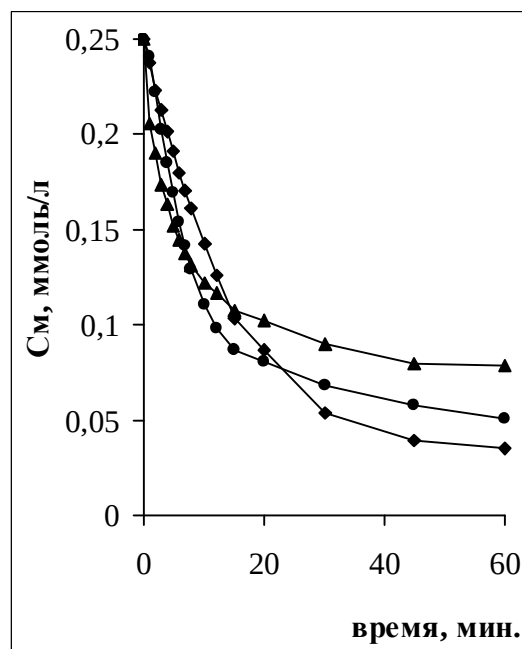
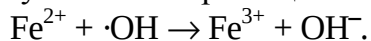


Рис.2. Кинетические кривые разложения 2,4-ДНФ в растворах с различным содержанием Fe^{2+} . $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8$ ммоль/л; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,125$ (■); 0,25 (●); 0,5 (▲) ммоль/л

Вероятно, высокая концентрация ионов железа на начальном этапе является условием генерирования необходимого количества окислителей – гидроксильных радикалов. Этим объясняется благоприятное влияние высоких концентраций железа в

начале эксперимента. Возможно, по мере протекания реакции, железо начинает выступать и в другом качестве – участника обрыва цепи:



Снижение концентрации окислителей вызывает уменьшение эффективности процесса.

Окисление нитрофенольных соединений в растворе в присутствии пероксида водорода и Fe^{2+} наиболее эффективно протекает при соотношении реагентов $[\text{НФ}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]=1:32:0,5-1$.

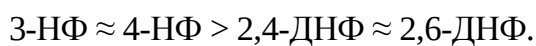
В таблице 1 представлены значения начальных скоростей окислительной деструкции всех изученных нитрофенолов.

Таблица 1

Начальные скорости окислительной деструкции различных нитрофенолов при соотношении реагентов $[\text{НФ}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]=1:32:1$

субстрат	3-НФ	4-НФ	2,4-ДНФ	2,6-ДНФ
W_0 , ммоль/л·мин	0,06	0,06	0,02	0,02
рН реакционной смеси	2,65	2,80	3,00	3,00

По величине начальной скорости исследуемые субстраты образуют ряд:



Ряд относительной активности нитрофенолов, построенный по значениям времени полупревращения, совпадает с рядом, основанным на начальной скорости процесса деструкции.

Таким образом, моонитрофенолы значительно легче, чем динитрофенолы, подвергаются окислению в присутствии пероксида водорода и ионов железа II. Установленная последовательность может быть обусловлена не только различием в структуре молекул субстрата, но и различным значением рН их растворов (таблица 1).

Изучению влияния неорганических солей на процесс Фентона посвящено всего несколько работ, причем концентрации солей в данных исследованиях низки, не более 20 ммоль/л. В связи с этим представлялось целесообразным изучение влияния на минерализацию нитропроизводных фенола присутствия высоких концентраций неорганических солей.

Следует отметить, что выбор солей для исследования достаточно ограничен, поскольку органические анионы исключаются из-за легкости их окисления реактивом Фентона, а присутствие фторидов, фосфатов и других анионов неорганических слабых кислот или кислот средней силы приводит к смещению значений рН раствора в нерабочий для реактива Фентона щелочной диапазон. В связи с этим в экспериментах использовались соли сильных кислот.

Для получения более достоверных кинетических данных были выбраны процессы окисления динитрофенолов – как более медленно протекающие, позволяющие зафиксировать значимые различия кинетических параметров.

Кинетические кривые окисления динитрофенолов реактивом Фентона в водных растворах нитрата натрия концентрации 0,1 и 1 моль/л существенно не отклоняются от кривых окисления соответствующих субстратов в дистиллированной воде. Нитрат

аммония также не оказывает заметного влияния на процесс окисления динитрофенолов.

Иначе обстоит дело при введении в раствор хлоридов. Как видно на рисунках 3 и 4, в присутствии хлорида натрия скорость процесса окисления динитрофенолов снижается, а в 1 моль/л растворе окисление субстратов не происходит – концентрация динитрофенолов практически не меняется.

Анализ кривых, приведенных на рисунках 3 и 4, показал, что с ростом концентрации хлорида натрия кинетические параметры процесса закономерно изменяются. Оказалось, что начальная скорость процесса, а также конечная степень превращения линейно зависят от концентрации хлорида натрия, причем линейная зависимость наблюдается для обоих динитрофенолов (рис. 5 и 6).

Можно предположить, что основную ингибирующую роль играет присутствие в растворе хлорид-иона, а не ионов натрия, поскольку нитрат натрия подобным влиянием не обладает. Действительно, замена натрия на цезий не меняет характера влияния соли на ход процесса. Кривые, полученные в присутствии хлорида цезия, аналогичны графикам, полученным с участием хлорида натрия. Более того, данные для хлорида цезия подчиняются той же линейной зависимости, что и значения, полученные для случая хлорида натрия (эти точки также приведены на рис. 5 и 6).

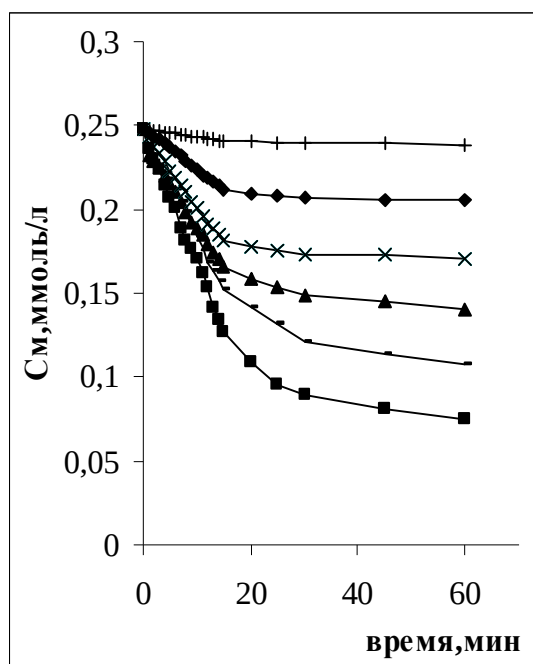


Рис.3. Изменение концентрации 2,4-динитрофенола в ходе окисления реактивом Фентона в водных растворах хлорида натрия: (■) – в отсутствии соли; (—) – 0,1 М; (▲) – 0,3 М; (×) – 0,5 М; (♦) – 0,7 М; (+) – 1 М

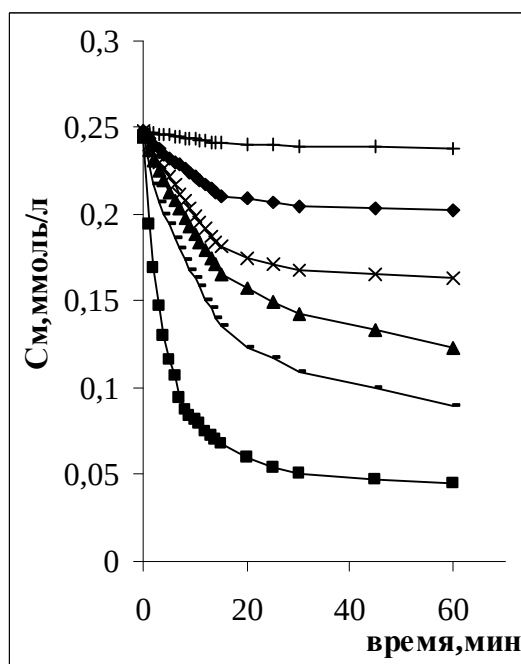


Рис.4. Изменение концентрации 2,6-динитрофенола в ходе окисления реактивом Фентона в водных растворах хлорида натрия: (■) – в отсутствии соли; (—) – 0,1 М; (▲) – 0,3 М; (×) – 0,5 М; (♦) – 0,7 М; (+) – 1 М

Согласно литературным данным, одной из причин воздействия анионов на процесс окисления реактивом Фентона является образование комплексов железа. Представлялось целесообразным изучить еще один анион, склонный к образованию комплексов. Очередная серия экспериментов была проведена в растворах сульфата натрия. Отчетливого ингибирующего эффекта, подобного случаю хлоридов, для

сульфата натрия не выявлено. Полученные кинетические кривые существенно не отклоняются от кривой окисления соответствующего субстрата реактивом Фентона в дистиллированной воде.

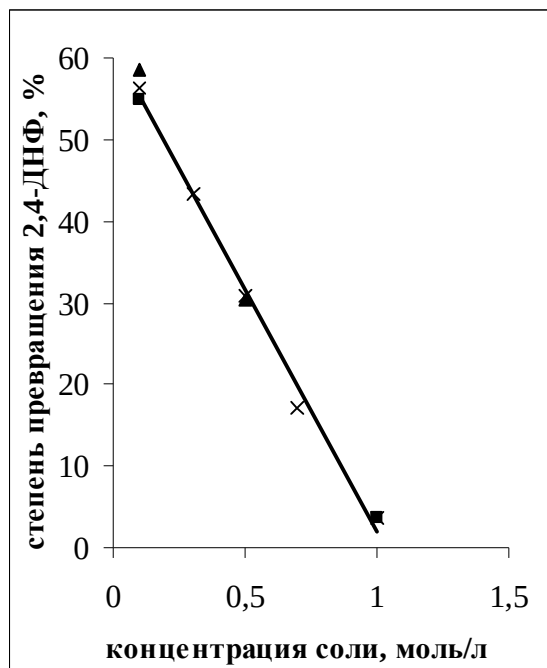


Рис.5. Зависимость степени превращения 2,4-динитрофенола за 60 мин. окисления реактивом Фентона от концентрации соли в растворе. (×) – в NaCl; (■) – в NH_4Cl ; (▲) – в CsCl

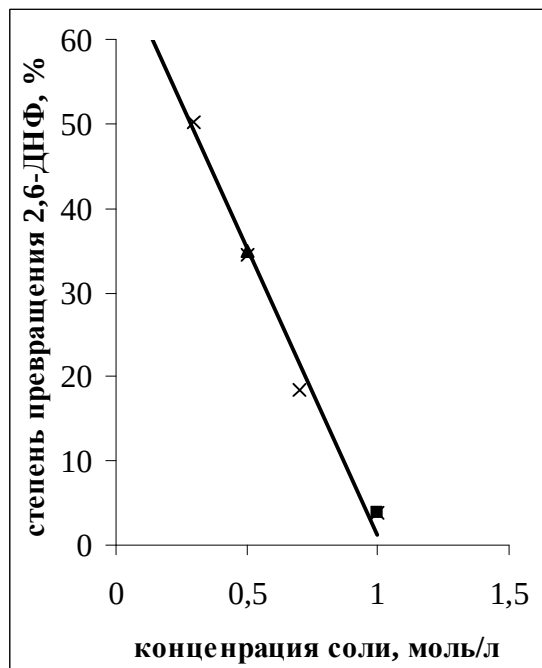


Рис.6. Зависимость степени превращения 2,6-динитрофенола за 60 мин. окисления реактивом Фентона от концентрации соли в растворе. (×) – в NaCl; (■) – в NH_4Cl ; (▲) – в CsCl

Более вероятным представляется предположение о протекании в изучаемых системах, параллельно с окислением динитрофенола, конкурирующей реакции окисления хлорид-иона реактивом Фентона. В литературе отмечается, что реактив Фентона обладает очень высоким окислительно-восстановительным потенциалом (2,8 В).

Природа катиона неорганической соли на окисление динитрофенолов не влияет. В наших исследованиях катион аммония, по-видимому, не окисляется или весьма слабо окисляется реактивом Фентона. Во всяком случае, присутствие в системах нитрата аммония не отражается на ходе окисления динитрофенолов. Не проявляется восстановительная способность иона аммония и в том случае, если он вводится в систему в виде хлорида. Ингибирование процесса окисления динитрофенолов наступает при тех же концентрациях соли, что и в случае хлоридов натрия и цезия, то есть, обусловлено именно присутствием хлорида. Данные для хлорида аммония подчиняются той же линейной зависимости, что и значения, полученные для случаев хлорида натрия и цезия (эти точки также приведены на рис. 5 и 6).

Таким образом, достаточно широкий круг неорганических веществ не влияет на процесс окислительной деструкции нитропроизводных фенола реагентом Фентона. Это позволяет рекомендовать данный процесс для использования в водоочистке.

В системе, содержащей пероксид водорода и Fe^{3+} , также протекают окислительно-деструктивные превращения органических субстратов.

На рисунках 7-10 представлены кинетические кривые окисления мононитрофенолов пероксидом водорода в присутствии Fe^{3+} , полученные при различных концентрациях пероксида водорода и ионов железа. Кривые для динитрофенолов аналогичны. Из данных рисунков видно, что, в отличие от систем с двухвалентным железом, влияние концентрации пероксида водорода не столь существенно. Однако отмечается более значительное, по сравнению с классической системой Фентона, влияние концентрации ионов железа на ход процесса. Отчетливо выражен экстремальный характер зависимости начальной скорости окисления от концентрации ионов железа (прослеживается по наклону начального участка кривых на рис. 9,10).

Еще одно наблюдение представляется важным: наличие на кинетических кривых индукционного периода (хорошо заметен на рис.10). Наличие индукционного периода согласуется с существующими в литературе представлениями о том, что механизмы каталитического разложения пероксида водорода в системах $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ имеют много общего. Различие состоит в механизме инициирования: начальная скорость распада H_2O_2 в присутствии Fe^{2+} значительно выше, чем в случае Fe^{3+} , что обычно объясняют низкой концентрацией радикалов $\text{HO}_2\cdot$, участвующих в стадии инициирования. Требуется некоторое время, чтобы в системе возникли ионы Fe^{2+} :

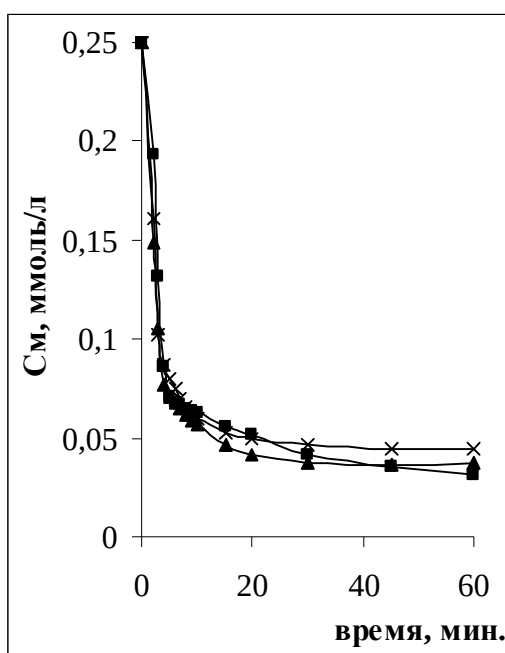
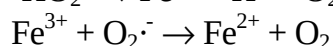
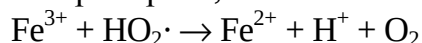


Рис.7. Кинетические кривые разложения 3-НФ в растворах с различным содержанием H_2O_2 . $[\text{Fe}^{3+}] = 0,25$ ммоль/л. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4$ (■); 8 (▲); 16 (×) ммоль/л

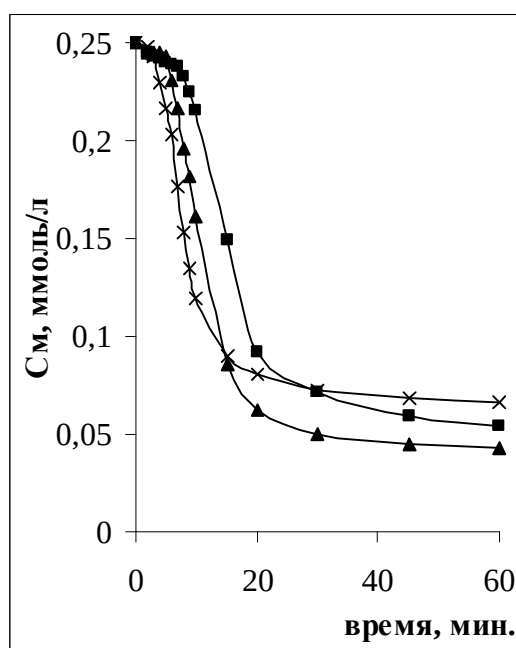


Рис.8. Кинетические кривые разложения 4-НФ в растворах с различным содержанием H_2O_2 . $[\text{Fe}^{3+}] = 0,25$ ммоль/л. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4$ (■); 8 (▲); 16 (×) ммоль/л

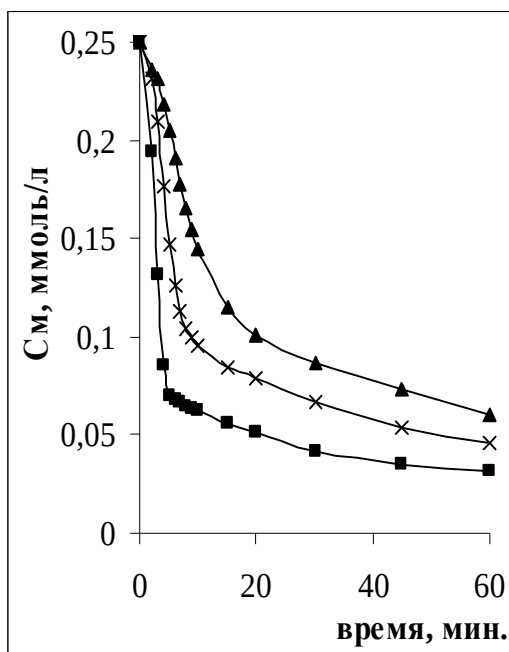


Рис.9. Кинетические кривые разложения 3-НФ в растворах с различным содержанием Fe^{3+} . $[\text{H}_2\text{O}_2]= 8$ ммоль/л. $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0625$ (▲); 0,125 (×); 0,25 (■)

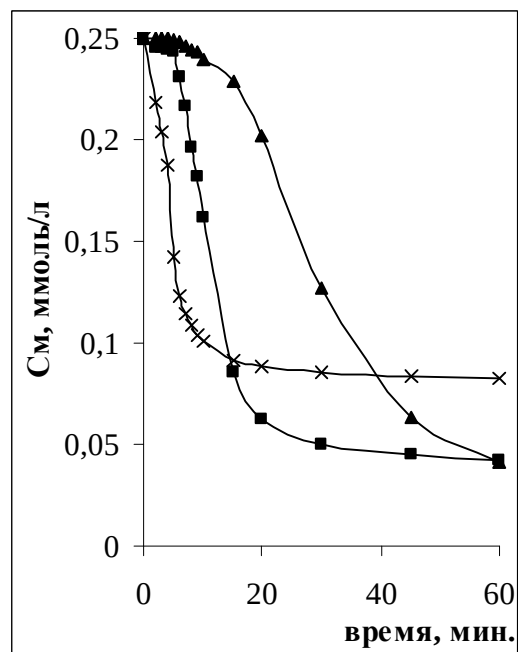


Рис.10. Кинетические кривые разложения 4-НФ в растворах с различным содержанием Fe^{3+} . $[\text{H}_2\text{O}_2]= 8$ ммоль/л. $[\text{Fe}^{3+}] = 0,125$ (▲); 0,25 (■); 0,5 (×)

После накопления таких ионов процесс продолжается по фентоновскому типу.

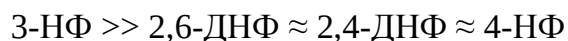
В таблице 2 можно сравнить расчетные значения начальных скоростей окислительного превращения нитрофенолов в присутствии Fe^{2+} и Fe^{3+} . Высокая реакционная способность 3-нитрофенола сохраняется и при замене Fe^{2+} на Fe^{3+} . Ситуация с 4-нитрофенолом не столь очевидна: на начальном участке скорость его деструкции в присутствии трехвалентного железа очень низка, однако после окончания индукционного периода быстро возрастает и становится сопоставимой со скоростью разложения 3-нитрофенола. Об этом свидетельствует практически одинаковый наклон соответствующих кинетических кривых на рисунках 9 и 10.

Таблица 2

Начальные скорости окислительной деструкции нитрофенолов при различных условиях

Условия	$[\text{НФ}]=0,25$ ммоль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]=8$ ммоль/л, $[\text{Fe}^{2+}]=0,25$ ммоль/л			
Субстрат	2,4-ДНФ	2,6-ДНФ	3-НФ	4-НФ
W_0 , ммоль/л·мин	0,02	0,02	0,06	0,06
условия	$[\text{НФ}]=0,25$ ммоль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]=8$ ммоль/л, $[\text{Fe}^{3+}]=0,25$ ммоль/л			
субстрат	2,4-ДНФ	2,6-ДНФ	3-НФ	4-НФ
W_0 , ммоль/л·мин	0,01	0,02	0,07	0,01

Реакционный ряд исследуемых нитрофенолов при замене Fe^{2+} на Fe^{3+} с учетом индукционного периода выглядит следующим образом:



Оптимальное соотношение реагентов для окисления нитрофенольных соединений в растворе в присутствии пероксида водорода и ионов трехвалентного железа такое же, как для системы с двухвалентным железом.

Гетерогенное окисление нитрофенолов

Внедрение химической деградаци в практику ограничивается необходимостью введения в очищаемую воду соединений железа, то есть заведомым снижением качества воды. Альтернативой мог бы стать процесс гетерогенного окисления с участием твердых железосодержащих фаз, причем речь не идет о материалах, которые являются именно источниками ионов железа, то есть подвергаются частичному растворению. В настоящей работе ставилась задача подбора твердофазных железосодержащих компонентов окислительной системы, не загрязняющих воду ионами железа и пригодных для многократного использования.

Основные требования к таким материалам были сформулированы нами следующим образом:

- способность к инициированию процессов радикального распада пероксида водорода по типу реактива Фентона;
- протекание окислительно-деструктивных процессов при комнатной температуре;
- минимальная сорбционная способность по отношению к субстрату;
- отсутствие каталитических свойств для превращения субстрата в иные продукты, кроме продуктов полного окисления.

Поиск железосодержащего материала проводился в соответствии с этими требованиями. В качестве модельного субстрата был выбран динитрофенол-2,4.

Были приготовлены три серии образцов с различным содержанием железа: нанесенные алюможелезные и силикожелезные образцы, а также синтетические железосиликаты. Поскольку двухвалентное железо малоустойчиво и при термических обработках переходит в железо (III), готовили твердые образцы только на основе соединений трехвалентного железа.

Было установлено, что все приготовленные образцы обладают развитой поверхностью (таблица 3). Для оценки доступности поверхности для взаимодействия с молекулой пероксида водорода определили распределение пор по размерам; по результатам все образцы были отнесены к мезопористым. С учетом размеров молекулы пероксида водорода можно заключить, что стерических осложнений наблюдаться не должно. Однако и для 2,4-динитрофенола доступность поверхности размерами пор практически не ограничена, что создает возможность побочных реакций динитрофенола с участием каталитически активных центров поверхности.

Наиболее вероятными из всех побочных процессов представляются кислотно-основные превращения динитрофенола в изучаемой гетерогенной системе; в связи с этим была выполнена оценка кислотно-основных свойств железосодержащих образцов. Для этого использовали конверсию метилбутинола - каталитический тест, распределение продуктов которого однозначно характеризует кислотно-основные свойства образца. Показано, что для нанесенных силикожелезных образцов наблюдается высокая каталитическая активность в конверсии метилбутинола на начальном этапе реакции.

Следующий из сформулированных нами критериев – низкая адсорбция субстрата на железосодержащей фазе - требовал определения сорбционных характеристик твердых образцов. На рисунке 11 представлены изотермы адсорбции 2,4-динитрофенола из водного раствора на синтетических железосиликатах. Изотермы имеют S-образную форму. Вероятно, это связано с низким сродством молекул адсорбата с адсорбентом. В подобных случаях заполнение монослоя происходит в основном за счет взаимодействия между молекулами адсорбата на поверхности.

Предельная адсорбция динитрофенола для железосиликатных образцов увеличивается симбатно росту их удельной поверхности (таблица 3). В расчете на единицу площади поверхности предельная адсорбция для всех образцов практически одинакова, что свидетельствует об адсорбции на поверхностях одинаковой природы. При концентрации динитрофенола в растворе 0,25 ммоль/л количество сорбированного динитрофенола составляет, в зависимости от образца железосиликата, от 7,5 до 13% от начального содержания динитрофенола в растворе.

Таблица 3

Сорбционные характеристики железосодержащих образцов и их эффективность в окислительной деструкции 2,4-динитрофенола

Образец (содержание железа, мас.%)	Удельная поверхность, м ² /г	Предельная адсорбция Γ_{∞} , мкмоль/г	Удельная адсорбция, мкмоль/м ²	Конверсия 2,4-динитрофенола за 4 суток, %
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (21,12)	163	4,3	0,026	87,2
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (14,00)	396	8,1	0,020	96,9
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (6,78)	211	4,8	0,023	93,4
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (5,31)	265	5,8	0,022	80,0
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (1,20)	95	≈0,1	0,028	22,0
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ (1,92)	489	15,7	0,032	81,6
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ (0,78)	500	15,9	0,032	89,8
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ (0,71)	435	15,1	0,035	79,2
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ (0,66)	500	15,8	0,032	88,2
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ (0,64)	495	15,8	0,032	86,1
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (1,36)	269	22,5	0,084	97,7
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (1,08)	219	22,1	0,100	83,1

Для силикожелезных и алюможелезных образцов изотермы адсорбции имеют одинаковую L-образную форму. Сорбционная емкость данных образцов выше емкости синтетических железосиликатов (таблица 3). На силикожелезных образцах сорбции подвергается около 24-25% от начального содержания динитрофенола в растворе, а для алюможелезных образцов эта величина достигает 36%.

Главным критерием отбора железосодержащего материала является его эффективность в целевом процессе генерации гидроксильных радикалов из пероксида водорода. Оказалось, что ни при соотношении компонентов, близких к гомогенным условиям, ни при попытках варьирования этих соотношений не удается достигнуть высоких скоростей снижения концентрации динитрофенола. Процесс, завершающийся в гомогенных условиях за несколько часов, в

гетерогенной системе продолжается несколько суток. Сравнение эффективности различных твердых образцов представлено в таблице 3. Сопоставление ведется по степени превращения 2,4-динитрофенола в следующих условиях: [2,4-ДНФ]=0,25 ммоль/л; [H₂O₂]=8 ммоль/л; [образец]=4 г/л.

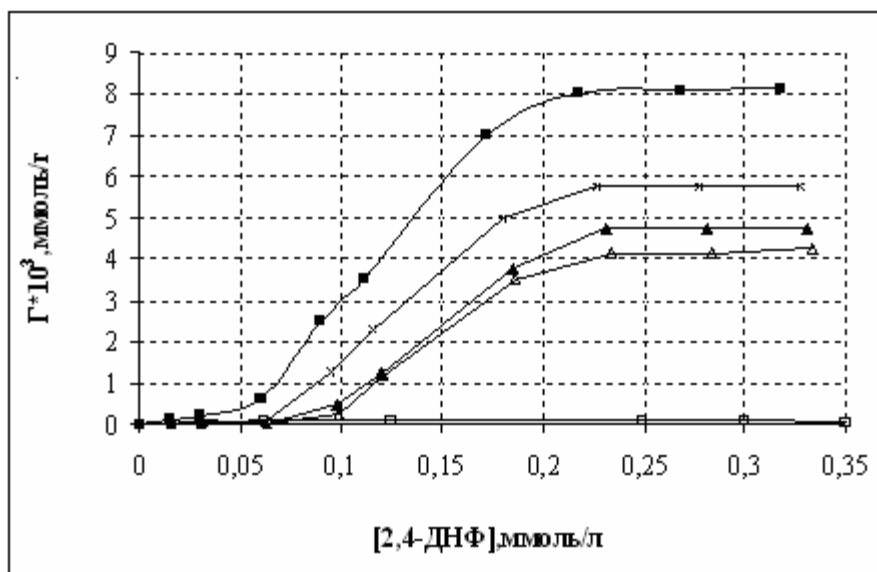


Рис.11. Изотермы адсорбции 2,4-ДНФ на различных железосиликатах: Δ – Fe₂O₃*SiO₂ (21,12); ■ - Fe₂O₃*SiO₂ (14,00); ▲ - Fe₂O₃*SiO₂ (6,78); × - Fe₂O₃*SiO₂ (5,31); □ - Fe₂O₃*SiO₂ (1,20)

Существенно, что сорбционное равновесие устанавливается во всех изученных системах в течение примерно четырех суток. Однако, при окислительно-деструктивном превращении динитрофенола с участием пероксида водорода за то же время происходит уменьшение концентрации динитрофенола в системе на 80-98%. Таким образом, снижение концентрации 2,4-динитрофенола при действии гетерогенной окислительной системы обусловлено как деструктивными процессами, так и процессами сорбции динитрофенола на железосиликате. Кроме того, как отмечалось выше, существует вероятность побочных каталитических кислотно-основных процессов с участием динитрофенола. С учетом высказанных выше соображений в наибольшей степени сформулированным изначально критериям удовлетворяют образцы синтетических железосиликатов. Для этих образцов вклад нецелевых процессов наименьший.

Рассчитанные значения начальных скоростей приведены в таблице 4. Образец с минимальным содержанием железа, для которого побочные процессы пренебрежимо малы, проявил низкую эффективность и в целевом процессе. По мере увеличения содержания железа в образце эффективность возрастает.

Таблица 4

Начальные скорости окислительной деструкции 2,4-динитрофенола в гетерогенных системах

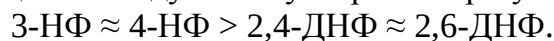
Образец	Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (1,20)	Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (5,31)	Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (6,78)	Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (14,00)	Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (21,12)
Wo·10 ³ , ммоль/л·час	0,6	23	28	58	17

Таким образом, фентоноподобные процессы могут быть осуществлены с использованием твердых железосодержащих фаз. При применении в этом качестве железосиликатов удастся регулировать эффективность и стабильность их работы путем варьирования состава железосиликатов.

ВЫВОДЫ

1. На примере окисления 4-нитрофенола реактивом Фентона показано, что в данном процессе достигается глубокое окисление субстрата. Органических протонсодержащих веществ среди конечных продуктов не обнаружено. Отсутствие сигналов от органических интермедиатов в сочетании с увеличением электропроводности реакционной смеси позволяет предположить, что в ходе процесса окисления в растворе происходит накопление заряженных частиц, не содержащих протоны, – наиболее вероятно, карбонат- и нитрат-ионов.

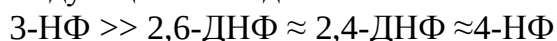
2. Изучена кинетика окисления 3-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4- и 2,6-динитрофенолов радикальными частицами, образующимися из пероксида водорода в водных растворах при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии ионов железа (II). Установлено, что по величине начальной скорости окислительной деструкции исследуемые субстраты образуют ряд:



Установленная последовательность обусловлена не только различием в структуре молекул субстрата, но и различным значением pH их растворов.

3. Показано, что катионы натрия, цезия и аммония не оказывают воздействия на протекание окисления динитрофенолов продуктами радикального распада пероксида водорода в присутствии ионов железа (II) (реактивом Фентона); нитрат- и сульфат-анионы также практически не влияют на процесс окисления динитрофенолов. Присутствие хлоридов в воде ингибирует процесс окисления динитрофенолов реактивом Фентона, вероятно, вследствие конкурирующей реакции окисления хлорид-иона.

4. Установлено, что при использовании для генерации радикальных частиц ионов железа (III) вместо ионов железа (II) начальная скорость окислительной деструкции нитрозамещенных фенолов снижается в 2-6 раз. Величина начальной скорости изменяется в следующей последовательности:



Снижение скорости связано с появлением индукционного периода, обусловленного накоплением в системе ионов двухвалентного железа.

5. Установлено, что в системе, содержащей водный раствор пероксида водорода и твердый аморфный микро-мезопористый железосиликат, может протекать окислительная деструкция динитрофенолов. Показано, что снижение концентрации 2,4-динитрофенола при действии гетерогенной окислительной системы, состоящей из пероксида водорода и железосиликата, обусловлено как деструктивными процессами, так и процессами сорбции динитрофенола на железосиликате, причем вклад процессов деструкции является преобладающим.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Соловьева, А. А. Каталитическое окисление динитрофенолов пероксидом водорода в присутствии ионов железа (II) и (III) / А. А. Соловьева, М. Н. Немченко, О. Е. Лебедева // Бутлеровские сообщения. – 2006. – Т. 9. – № 5. – С. 27 - 32.

2. Лебедева, О. Е. Окислительная деградация устойчивых экополлютантов / О. Е. Лебедева, Ю. Н. Козырева, А. А. Соловьева, О. А. Воронцова, А. С. Глухарева // Scientific articles. Ecology 2006. – Burgas branch, Bulgaria. - P. 40 - 46.
3. Соловьева, А. А. Инактивация пестицидов на основе динитрофенолов / А. А. Соловьева, О. Е. Лебедева // Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки. - 2007. – вып. 5. – С. 157 - 160.
4. Соловьева, А. А. Окислительная деструкция динитрофенолов реактивом Фентона в присутствии неорганических солей / А. А. Соловьева, М. А. Пашина, О. Е. Лебедева // Журнал прикладной химии. – 2007. - Т. 80. – № 2. - С. 276 - 279.
5. Немченко, М. Н. Кондуктометрическое исследование окисления нитрофенолов пероксидом водорода в присутствии ионов железа (II) / М. Н. Немченко, А. А. Соловьева, О. Е. Лебедева // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2008. – Т. 51. – № 5. – С. 34 - 36.
6. Соловьева, А. А. Сорбционные свойства железосиликатов, используемых как компоненты окислительной системы / А. А. Соловьева, Ф. Рёснер, О. Е. Лебедева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – вып. 1. – С. 74 – 79.
7. Соловьева, А. А. Инактивация пестицидов на основе динитрофенолов / А. А. Соловьева, О. Е. Лебедева // Сб.: Материалы межвузовской научной конференции: Проблемы экологии в науке и образовании. – Курск. - 2004. - С. 56 – 59.
8. Solovyeva, A.A. Oxidative degradation of dinitrophenols of different structure / A.A. Solovyeva, O.E. Lebedeva // Abstracts of 3^d International Conference “Ecological Chemistry”. – Chisinau, Moldova. - 2005. - P. 341.
9. Solovyeva, A. A. Oxidative degradation of dinitrophenols by Fenton reagent: effect of inorganic salts / A. A. Solovyeva, O. E. Lebedeva // Abstracts of 7th European Meeting on Environmental Chemistry EMEC7. - Brno, Czech Republic. - 2006. - P.110.
10. Соловьева, А. А. Некоторые характеристики твердых железосодержащих источников для процесса Фентона // Сб.: Материалы научного семинара стипендиатов программы «Михаил Ломоносов» 2007/08 г. – Москва. – 2008. – С. 194 – 196.
11. Lebedeva, O. E. Oxidative degradation of phenols derivatives by hydrogen peroxide in the presence of iron salts / O. E. Lebedeva, Yu. N. Kozyreva, A. A. Solovyeva, M. N. Nemchenko, A. Yu. Svistunov // Abstracts of 10th International Symposium Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation. – Venezia, Italy. – 2008. - P. 93.
12. Lebedeva, O. E. Oxidative degradation of persistent ecopollutants: pro et contra / O. E. Lebedeva, Yu. N. Kozyreva, A. A. Solovyeva // Abstracts of 9th European Meeting on Environmental Chemistry EMEC9. – Girona, Spain: 2008. – P.55.

Настоящая работа выполнена в рамках Аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», а также при финансовой поддержке совместной программы Министерства образования и науки РФ и Германской службы академических обменов “Михаил Ломоносов 2007/08”.