

УДК 544.472.3:547.56

## АДСОРБЦИОННАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

*Вяткина О.В., Першина Е.Д., Алексахин И.В., Ботнарь О.С.*

В статье приведены результаты изучения кинетики конверсии двухатомных фенолов: пирокатехина, резорцина, гидрохинона в гомогенной и гетерогенной системах с природной водой в присутствии пероксида водорода в качестве окислителя. Показано, что повышение скорости и степени конверсии фенолов в гетерогенной системе относительно гомогенной обусловлено наличием слабо связанных ионов  $Fe^{3+}$  в структуре, буферным действием и протеканием необратимой адсорбции исследуемых фенолов на гетерогенной составляющей – бентоните.

**Ключевые слова:** двухатомные фенолы, конверсия, пероксид водорода, бентонит

### ВВЕДЕНИЕ

Фенолы являются сырьем для различных отраслей промышленности. Это обуславливает присутствие фенолов и продуктов их превращений в природных водоемах, куда они попадают с бытовыми и производственными сточными водами. В сточных водах промышленных предприятий содержание фенолов может превосходить 10-20 г/дм<sup>3</sup> при весьма разнообразных сочетаниях [1, 2].

В поверхностных водах фенолы встречаются в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов, которые в свою очередь могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения различной степени токсичности [3]. Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). Поэтому проблема накопления фенолов в природных водоемах на сегодняшний день является актуальной.

Известно, что в очистке промышленных фенолсодержащих стоков довольно часто применяют сорбционные методы [4]. Однако основополагающая роль в процессах очистки и самоочищения природных водных систем отводится процессам химического и биохимического окисления [5, 6]. В качестве химических окислителей обычно рассматривают молекулярный кислород и гидроксильные радикалы, основным источником которых является пероксид водорода [7]. При этом вклад процессов адсорбции фенолов донными отложениями и взвесями совершенно нивелируется. Поэтому целью исследования являлось изучение кинетики

превращения фенолов в модельных системах с природной водой на базе деструктивно-окислительных процессов с участием  $H_2O_2$  с учетом гетерогенных процессов на границе грунт вода.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для решения поставленной задачи в качестве объекта исследования использовали воду одного из симферопольских промышленных водоемов – отстойников, отобранную в прибрежной зоне на глубине 0,2 м от поверхности. Отобранные пробы консервировали без доступа воздуха [8].

В исследуемой воде предварительно были определены: уровень кислотности (рН), минерализация, наличие ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , проявляющих каталитическую активность в растворах пероксида водорода, исходное значение химического потребления кислорода (ХПК), концентрации присутствующих в ней фенолов.

Определение кислотности (рН) и окислительно-восстановительного потенциала (Еh) воды устанавливали методом прямой потенциометрии, на иономере универсальном ЭВ-74, со стеклянным и платиновым шариковым индикаторными электродами соответственно. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (относительная ошибка ( $E_{отн(рН)}$ ) – 0,72%;  $E_{отн(Еh)}$ ) – 0,86%; ) [9].

Уровень минерализации природной воды определяли гравиметрическим методом, по количеству сухого остатка полученного при выпаривании воды ( $T=105^{\circ}C$ ) [8] ( $E_{отн}$  – 1,8%).

Для определения наличия ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  проводили качественные аналитические реакции с  $Na_2S_2O_8$  и  $Na_2S_2O_3$  соответственно [9,10] с дальнейшим аналитическим контролем сухого остатка атомно-абсорбционным методом на ААС (PUE UNICAM 8-900, погрешность 5%):

Контроль катионов  $Fe^{3+}$  в исследуемой воде осуществляли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой при рН=9,  $\lambda=420$  нм, на приборе KF 77 ( $E_{отн}$  – 2,90%) [11].

Химическое потребление кислорода (ХПК) устанавливали по стандартной методике [8], определяя количество бихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ), затраченного на окисление восстановителей, присутствующих в воде ( $E_{отн}$  – 1,08%).

Для определения равновесных концентраций фенолов в исследуемых системах использовали метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах «Silufol» ( $E_{отн}$  метода  $\leq 10\%$ ) [12]. В ходе эксперимента были подобраны оптимальный состав растворителя для разделения смеси двухатомных фенолов: бензол – этилацетат в соотношении 9:1 и температура  $T=60^{\circ}C$ . Хроматограммы проявляли в парах йода. Количественное содержание фенолов определяли по калибровочной зависимости массы хроматографического пятна, перенесенного на кальку от исходной концентрации соответствующего фенола в стандартном растворе ( $E_{отн}$  – 1,5-2%).

При определении концентраций фенолов меньше 20 мг/л проводили их дополнительное концентрирование на специально подготовленном активированном угле, с дальнейшим последовательным экстрагированием диэтиловым эфиром и раствором щелочи [13] ( $E_{отн}$  – 3-4%).

Кинетику окисления фенолов изучали в модельных системах двух типов:

## АДСОРБЦИОННАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ

I гомогенных ((H<sub>2</sub>O (природная)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (C = 1·10<sup>-2</sup> моль/л));

II гетерогенных ((H<sub>2</sub>O (природная)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (C = 1·10<sup>-2</sup> моль/л)-бентонит (m=10 г)).

В качестве гетерогенной составляющей исследуемых систем использовали природный бентонит Кудринского месторождения (Бахчисарайский р-н., Крым).

В связи с необходимостью концентрирования фенолов на конечных этапах эксперимента, под наблюдением находилось восемь идентичных систем, объемом 0,5 л. Изменение концентрации фенолов фиксировалось на протяжении двенадцати суток методом ТХС.

Контрольными параметрами степени очистки систем от фенолов являлись ХПК и остаточные концентрации фенолов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Природные воды это сложные многокомпонентные системы, состав которых во многом будет определять кинетические закономерности протекающих химических процессов. Поэтому на начальном этапе эксперимента нами было определено исходное содержание некоторых компонентов в исследуемой воде. Данные, полученные при проведении предварительной оценки качества воды, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Исходные параметры анализируемой воды водоема – отстойника

| Исследуемый параметр                          | Значение                | Степень загрязненности [14, 15] |                |
|---|-------------------------|---------------------------------|----------------|
| Минерализация                                 | 700 мг/л                | Повышенная минерализация        |                |
| pH  | 5,65                    | Загрязненная                    |                |
| ХПК   | 109 мгО <sub>2</sub> /л | Очень грязная                   |                |
| Наличие ионов металлов переменной валентности | Cu <sup>2+</sup>        | 0,03 мг/л                       | В пределах ПДК |
|   | Mn <sup>2+</sup>        | 0,89 мг/л                       |                |
|   | Fe <sup>3+</sup>        | 0,04 мг/л                       |                |
| Исходные концентрации фенолов                 | фенол                   | 1,2 мг/л                        | Превышает ПДК  |
|   | пирокатехин             | 48 мг/л                         | Превышает ПДК  |
|   | резорцин                | 64 мг/л                         | Превышает ПДК  |
|   | гидрохинон              | 35 мг/л                         | Превышает ПДК  |

Установлено, что начальная суммарная концентрация фенолов 148,2 мг/л.

Анализ показал, что исследуемая вода, является повышено минерализованной.

Полученное значение хпк свидетельствует о наличии загрязнения водоема органическими и неорганическими легко окисляемыми веществами, в том числе и фенолами, что подтверждается значением рн в кислой области. В свою очередь

кислая среда замедляет процессы самоочищения в природных водоемах и способствует стабилизации в них органических примесей [16].

Определение скорости конверсии находящихся в воде фенолов в присутствии пероксида водорода в гомогенных и гетерогенных модельных системах (I) и (II) показало нецелесообразность изучения кинетики конверсии фенола (С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) из-за низких значений его концентрации.

Вследствие того, что ионы Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> а Fe<sup>3+</sup> ускоряют только продуцирование активных окислителей и не изменяют механизма окисления органической компоненты, исследуемую гомогенную окислительную систему (I) рассматривали как некаталитическую.

Анализируя результаты кинетики конверсии двухатомных фенолов, содержащихся в исследуемой воде (рис.1-3 и табл. 2), можно заключить, что введение гетерогенной компоненты – бентонита приводит к незначительному изменению кинетических параметров (константы скоростей конверсии фенолов в гетерогенной системе в среднем в 1,3-2 раза превышают аналогичные значения в гомогенной системе). Такое изменение кинетики не отвечает наличию в системе каталитического процесса [17] и может быть обусловлено адсорбцией [18].

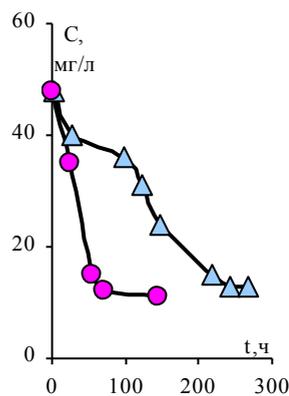


Рис. 1. Кинетика окисления пирокатехина в системах с природной водой

1 –гомогенная (I) – H<sub>2</sub>O(природная)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(C 10<sup>-2</sup> моль/л)

2 –гетерогенная (II) – H<sub>2</sub>O(природная)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(C 10<sup>-2</sup> моль/л)-бентонит (m=10 г)

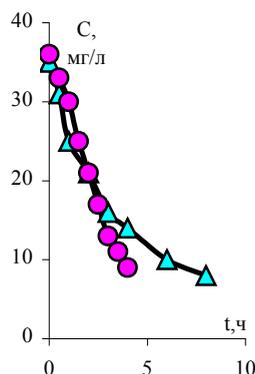


Рис. 2. Кинетика окисления гидрохинона в системах с природной водой

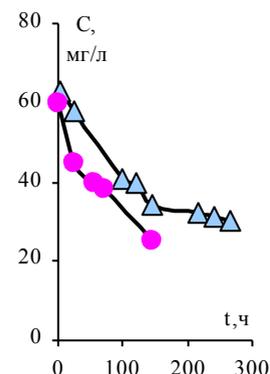


Рис. 3. Кинетика окисления резорцина в системах с природной водой.

Исследования адсорбции фенолов на бентоните подтвердили это предположение. Была обнаружена прямая зависимость между значениями максимальной адсорбции исследуемых фенолов на бентоните и эффективной константой скорости их конверсии в гетерогенной системе с природной водой (рис.4, табл.2), что доказывает влияние именно сорбционных процессов на скорость очистки исследуемых систем. При этом суммарная степень конверсии двухатомных фенолов, определенная по остаточным концентрациям пирокатехина, резорцина и

гидрохинона в гетерогенной окислительной системе (II) за время эксперимента (7 суток) составила 68%, что почти в два раза превышает аналогичный параметр в гомогенной системе (I) (табл. 2).

**Таблица 2.**  
**Кинетические и сорбционные параметры процессов окисления пирокатехина, резорцина и гидрохинона в модельных окислительных системах**

| Фенолы                    | Средняя скорость конверсии $V_{cp}$ , моль/л·ч | Эффективная константа скорости конверсии $K_{эф}$ , ч <sup>-1</sup> | Предельная адсорбция $A_{\infty}$ , мг/г | Суммарная степень конверсии фенолов $\alpha$ , % |
|---------------------------|--|---|--|--|
| Гомогенная система (I)    |  |   |  |  |
| Гидрохинон                | $11 \cdot 10^{-5}$                             | $2,4 \cdot 10^{-1}$   | —  | 36   |
| Пирокатехин               | $0,2 \cdot 10^{-5}$                            | $1,9 \cdot 10^{-1}$   | —  |  |
| Резорцин                  | $0,1 \cdot 10^{-5}$                            | $1,1 \cdot 10^{-1}$   | —  |  |
| Гетерогенная система (II) |  |   |  |  |
| Гидрохинон                | $29 \cdot 10^{-5}$                             | $3,6 \cdot 10^{-1}$   | 0,31                                     | 68   |
| Пирокатехин               | $0,3 \cdot 10^{-5}$                            | $2,5 \cdot 10^{-1}$   | 0,15                                     |  |
| Резорцин                  | $0,2 \cdot 10^{-5}$                            | $3,2 \cdot 10^{-1}$   | 0,25                                     |  |

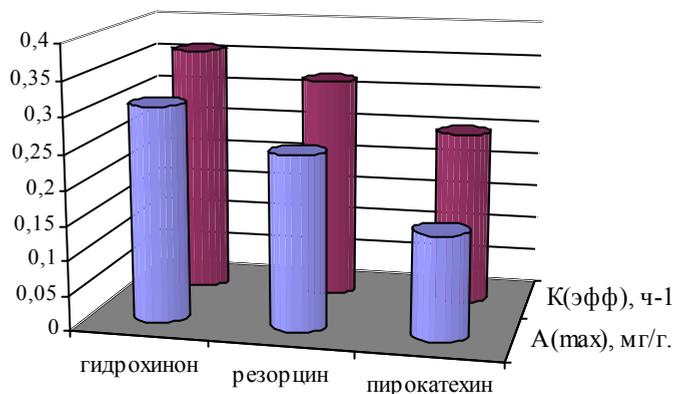


Рис. 4. Влияние адсорбционных процессов на скорость конверсии пирокатехина, резорцина, гидрохинона в гетерогенной модельной системе (II).

Одним из контролируемых параметров очистки окислительной системы от фенолов являлось химическое потребление кислорода (ХПК.) Было отмечено, что в течение первых 24 часов, ХПК в гомогенной системе (I) резко снижается и остается достаточно низким еще 60-65 часов, а затем снова увеличивается (рис.5). Очевидно, это связано с тем, что в начальный период времени в системе присутствовал окислитель ( $H_2O_2$ ) в достаточных концентрациях, и скорости конверсии фенолов максимальны. Так было установлено, что в течение 24 часов наиболее легко

окисляемый гидрохинон расходуется практически полностью, тогда как концентрации резорцина и пирокатехина выходят на стационарные значения через 150 и 220 часов соответственно (рис.1 – 3).

Дальнейшее увеличение ХПК в исследуемой системе очевидно связано с образованием различных продуктов окисления фенолов, обладающих восстановительными свойствами (гидрохинон) [3], т.е. возникновением вторичного загрязнения в исследуемой системе. Следовательно, концентрация пероксида водорода  $10^{-2}$  моль/л недостаточна для полного окисления пирокатехина, резорцина, гидрохинона в некаталитической системе в условиях повышенной минерализации.

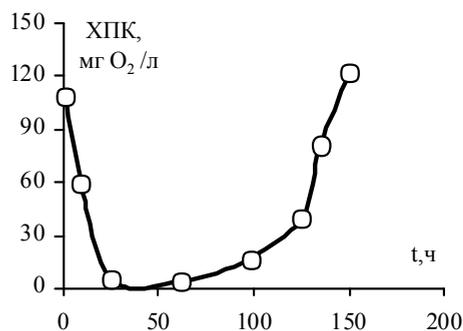


Рис. 5. Кинетика изменения ХПК в гомогенной системе (I).

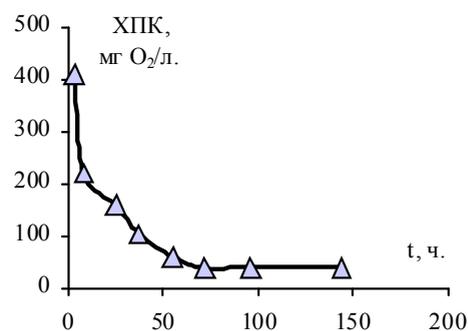


Рис. 6. Кинетика изменения ХПК в гетерогенной системе (II).

В тоже время ХПК в гетерогенной системе с природной водой (рис.6) уменьшается на всем протяжении эксперимента. Что очевидно связано с выводом фенолов и продуктов их окисления из объема раствора, вследствие их сорбции на бентоните.

Для уточнения влияния гетерогенной составляющей в системе (II) параллельно с контролем ХПК изучали кинетику изменения рН и окислительно-восстановительного потенциала Eh. Полученные графические зависимости приведены на рисунке 7.

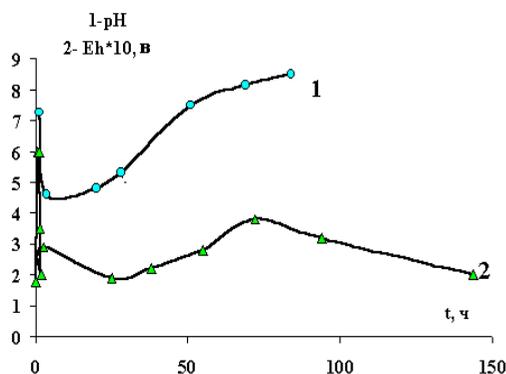


Рис.7. Кинетика изменения рН и Eh в гетерогенной окислительной системе (II).

Как видно из рисунка значение окислительно-восстановительного потенциала гетерогенной окислительной системы зависит от концентрации в ней ионов водорода. Так рост Eh наблюдается в тот же период времени, что и pH (от 20 до 80 часов). Причем этот период соответствует интенсивному снижению ХПК системы и высокой скорости конверсии фенолов (рис. 6). Смещение значений pH в щелочную область приводит к смене механизма распада пероксида водорода с образованием  $\text{OH}\cdot$  – радикалов, являющихся сильным окислителями [17], что соответственно приводит к увеличению значений редокс-потенциала

Нами было отмечено, что значительная роль в поддержании pH среды гетерогенных систем в щелочной области принадлежит бентониту, который является амфолитом с преобладанием основных свойств (pH водной суспензии бентонита – 7,8-9,3) [19].

Показательны также зависимости, полученные при исследовании окислительной способности гетерогенных систем с бентонитом и природной водой в начальный период времени (рис.8,9).

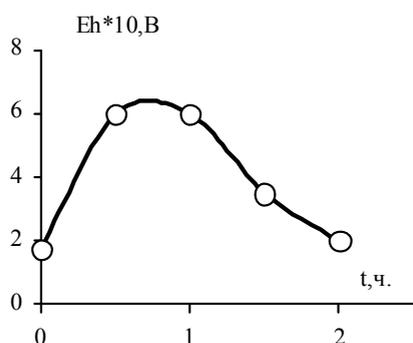


Рис. 8. Кинетика изменения окислительно-восстановительного потенциала Eh, в гетерогенной системе (II) в начальный период времени ( $\Delta t=2\text{ч.}$ )

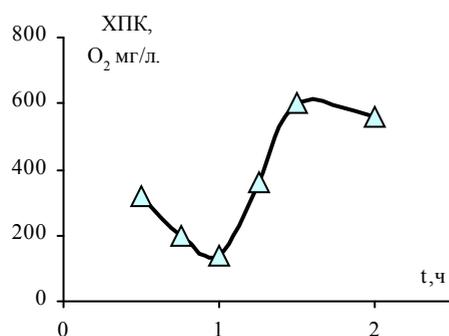


Рис. 9. Кинетика изменения ХПК в гетерогенной системе с природной водой в начальный период времени ( $\Delta t=2\text{ч.}$ )

Из графиков следует, что минимум ХПК соответствует во времени максимальному значению Eh системы за все время проведения эксперимента и совпадает с периодом выхода обменных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из структуры использованного в исследованиях бентонита [20]. Причем значение  $Eh=0,6\text{ В}$  соответствует значению окислительно-восстановительного потенциала в гомогенной системе Фентона (Раффа) с идентичными концентрациями  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $Eh=6,03\text{ В}$ ) [17], что подтверждает каталитическую функцию обменных катионов железа в бентоните.

## ВЫВОД

Таким образом, было установлено, что повышение скорости и степени конверсии фенолов в гетерогенных системах относительно гомогенных обусловлено наличием необратимой адсорбции исследуемых фенолов на бентоните,

а также ионообменными свойствами бентонита: присутствием обменных анионов – ОН<sup>-</sup> и обменных катионов Fe<sup>3+</sup>, изменяющих механизм распада пероксида водорода.

#### Список литературы

1. Яковлев С. В. Современные решения по очистке природных и сточных вод / С. В. Яковлев, О. В. Демидов // Экология и пром. России – 1999. – № 12. – С. 12–15.
2. Вишняков В. Г. Электрохимический метод очистки сточных вод: Обзоры по отдельным производствам химической промышленности / В. Г. Вишняков, Т. Ф. Лохматова. – М.: изд. НИИТЭХИМ, 1974. – С. 71–88.
3. Трубникова Л. А. Органические токсиканты в активном иле предприятий нефтехимии / Л. А. Трубникова // Экология и пром. России. – 1999, №4. – С. 40–43.
4. Филиппов В. Н. Комплексная очистка высококонцентрированных стоков, содержащих нефтепродукты, ПАВ и фенолы: автореферат. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 03.00.23 / В. Н. Филиппов. – Уфа, 2000. – 21 с.
5. Применение окислительных методов для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств / С. В. Зубарев, Е. В. Кузнецова, Ю. С. Берзун, Э. В. Рубинская. – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим. – 1987. – С. 64–85.
6. Singh M. An enzymatic method for removal of phenol from industrial effluent / M. Singh, J. Singh // Prep. Biochem. and Biotechnol.: Int. J. for Rapid Commun. – 2002. – Vol. - 32. - № 2. – С. 127–133.
7. Селюков А. В. Применение пероксида водорода в технологии очистки сточных вод / А. В. Селюков, Ю. И. Скурлатов, Ю. П. Козлов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1999. – № 12 – С. 25–27.
8. Чибисова Н. В. Практикум по экологической химии / Н. В. Чибисова. – Калининград: Изд.-во. Калининградский университет, 1999. – 94 с.
9. Аналитическая химия: Учебное пособие для студентов фармацевтических вузов и ф-тов III-IV уровня аккредитации / [пер. с укр. В. В. Болотов, О. М. Гайдукевич, О. М. Свечникова и др.; под об. ред. В. В. Болотова]. – Харьков: Изд-во НФАУ; Золотые страницы, 2001. – 456 с.
10. Ласточкина Н. И. Методы определения качества природных вод / Н. И. Ласточкина. – М.: Медицина, 1990. – С. 78-93.
11. Коренман Н. М. Методы количественного химического анализа / Н. М. Коренман. – М.: Химия, 1989. – 118 с.
12. Кабардин С. А. Тонкослойная хроматография в органической химии / С. А. Кабардин, К. А. Макаров. – М.: Химия, 1978. – 125 с.
13. Бейерман К. Определение следовых количеств органических веществ / К. Бейерман. – М.: Мир, 1987. – 462 с.
14. Беспамятов Г. П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г. П. Беспамятов, Ю. А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
15. Иванов П. Л. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. 2-е изд. / П. Л. Иванов. – Л.: Химия, 1975. – С. 35–47.
16. Скурлатов Ю. И. Химия и жизнь воды / Ю. И. Скурлатов, Г. Г. Дука. – Кишинев: Картя Молдовянескэ, 1989. – 128 с.
17. Вяткина О.В. Окислительно-восстановительные процессы в природной воде / О. В. Вяткина, А. И. Стрижевский, Е. Д. Першина // Вісник Харківського Національного університету. – 2005. – Т. 12(35). – № 648. – С. 108–111.
18. Першина Е. Д. Использование монтмориллонита в очистке сточных вод от фенольных соединений / Е. Д. Першина, О. В. Вяткина // Учёные записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. – 2005. – Т. 18 (58). – № 2. – С. 69–71.
19. Вяткина О. В. Природа кислото-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде / О. В. Вяткина, Е. Д. Першина, К. А. Каздобин // Укр. хим. журн. – 2006. – Т 72. – № 7–8. – С. 19–24.
20. Першина Е. Д. Межфазные переходы в системе монтмориллонит – вода – пероксид водорода / Е.

Д. Першина, О. В. Вяткина / Тези доповідей Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії». – Донецьк. – 2004. – С. 146.

*Вяткіна О.В., Першина К.Д., Алексахкін І.В., Ботнар О.С. Адсорбційна та каталітична складова окислювальних процесів природної води, що містить феноли // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 145-153.*

У статті наведено результати вивчення кінетики конверсії двохатомних фенолів: пірокатехіну, резорцину, гідрохінону в гомогенній і гетерогенній системах з природною водою в присутності пероксиду водню в якості окиснювача. Показано, що зростання швидкості та ступеню конверсії фенолів у гетерогенних системах порівняно з гомогенними зумовлено наявністю слабо зв'язаних іонів  $Fe^{3+}$  у структурі, буферною дією та перебігом незворотної адсорбції досліджуваних фенолів на гетерогенній складовій – бентоніті.

**Ключові слова:** двохатомні феноли, конверсія, пероксид водню, бентоніт.

*Vyatkina O.V., Pershina E.D., Aleksashkin I.V., Botnar O.S. Adsorbitive and catalic component of the oxidative processes of phenols-contentive natural water // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 145-153.*

In article the results of the study of the kinetic of biphenols conversion in homogeneous and heterogeneous system with natural water in presence of hydrogen peroxide as an oxidant are given. It is shown that increasing of speed and degree of phenols conversion in heterogeneous system comparatively to homogeneous is caused by the presence of weakly-bound ion  $Fe^{3+}$  in structure, buffer action and proceeding of inconvertible adsorption of investigated phenols on henerogenic component- bentonite.

**Keywords:** diatomic phenols, conversion, hydrogen peroxide, bentonite.

*Поступила в редакцію 25.04.2009 з*