

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского  
Серия «Биология, химия». Том 19 (58) 2006. № 2. С. 121-125.

УДК 543.31:547.56

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ ФЕНОЛОВ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ С ПРИРОДНОЙ ВОДОЙ

*Першина Е.Д., Вяткина О.В., Глазунова М.И., Чернецкая А.П., Боднарчук А.В.*

Современные природные воды содержат достаточно высокие концентрации фенолов различного происхождения, для которых характерна химическая активность в водных средах. Основными источниками поступления фенолов в природные водоемы являются производственные и бытовые сточные воды [1, 2]. Кроме того, фенолы могут являться продуктами метаболизма водных организмов и биохимической трансформации различных органических веществ [3].

Поэтому проблема накопления фенолов в природных водоемах на сегодняшний день является актуальной.

Следует отметить, что кинетика превращений фенолов в природных водах мало изучена, поскольку экспериментально сложно учесть суммарный эффект деструктивно-окислительных реакций с образованием окисленных форм фенолов.

В большинстве фундаментальных исследований по данной проблеме изучаются модельные системы, состоящие из дистиллированной воды и основной примеси – фенолов. В качестве окислителей обычно рассматривают молекулярный кислород и гидроксильные радикалы, основным источником которых является пероксид водорода естественного происхождения [4, 5]. При этом всей совокупности сопутствующих веществ не уделяется достаточного внимания.

Поэтому, задачей исследования являлось изучение кинетики превращения фенолов и продуктов их окисления в природных водах в условиях повышенной минерализации на базе деструктивно-окислительных процессов с участием  $H_2O_2$ . Также интерес представляло сравнение кинетических параметров процессов окисления фенолов в системах с природной и дистиллированной водой.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для решения поставленной задачи в качестве объекта исследования использовали воду одного из симферопольских промышленных водоемов–отстойников.

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.

pH воды устанавливали методом прямой потенциометрии, на иономере универсальном ЭВ-74, со стеклянным и хлорсеребряным электродом (относительная ошибка ( $E_{отн}$ ) 0,72%) [6].

Уровень минерализации природной воды определяли гравиметрическим методом по количеству сухого остатка, полученного при выпаривании воды ( $T=105^{\circ}\text{C}$ ) [7] ( $E_{отн}$  – 1,8%).

Для определения наличия ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  проводили качественные аналитические реакции с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  соответственно [8,9]:

Контроль катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исследуемой воде осуществляли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой при  $\text{pH}=9$ ,  $\lambda=420$  нм, на приборе KF 77 (погрешность 2,90%) [10].

ХПК устанавливали по стандартной методике [11], определяя количество бихромата калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), затраченного на окисление восстановителей, присутствующих в воде ( $E_{отн}$  – 1,08%).

Для определения равновесных концентраций фенолов в исследуемых системах использовали метод тонкослойной хроматографии (ТХС) на пластинах «Silyfol» ( $E_{отн}$  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  $T=60^{\circ}\text{C}$ . 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%).

Для изучения кинетики окисления фенолов, присутствующих в исследуемой воде в систему вводили пероксид водорода до концентрации  $10^{-2}$  моль/л. В связи с необходимостью концентрирования фенолов на конечных этапах эксперимента, под наблюдением находилось шесть идентичных систем, объемом 0,5 л. Изменение концентрации фенолов фиксировалось на протяжении 7 суток методом ТХС.

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

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Для изучения кинетических особенностей процессов, протекающих в таких сложных системах как природные воды необходимо как можно точнее оценить их исходный компонентный состав. Данные, полученные при проведении предварительной оценки качества воды, представлены в таблице 1.

Анализ показал, что исследуемая вода, является повышенно минерализованной, т.е. обладает высокой ионной силой [8].

Полученное значение ХПК, свидетельствует о наличии загрязнения водоема органическими и неорганическими, легкоокисляемыми веществами, в том числе и фенолами, что подтверждается значением pH в кислой области. В свою очередь кислая среда, замедляет процессы самоочищения в природных водоемах и способствует стабилизации в них органических примесей.

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

**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 мгO <sub>2</sub> /л	Очень грязная
Наличие ионов металлов переменной валентности ( $C > 10^{-5}$ моль/л)	Cu <sup>2+</sup>	Не обнаружен
	Mn <sup>2+</sup>	Не обнаружен
	Fe <sup>3+</sup>	Не обнаружен
Исходные концентрации фенолов	фенол	Превышает ПДК
	пирокатехин	Превышает ПДК
	резорцин	Превышает ПДК
	гидрохинон	Превышает ПДК

Следующим этапом исследования было определение скорости конверсии находящихся в воде фенолов в присутствии пероксида водорода.

Так как содержание фенола (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) в воде оказалось малым, то в ходе кинетических исследований изменение его концентрации не рассматривали.

Вследствие того, что предварительный анализ природной воды показал отсутствие в ней ионов Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, в концентрациях превышающих 10<sup>-4</sup> моль/л, а Fe<sup>3+</sup> - в концентрациях больших 10<sup>-5</sup> моль/л, исследуемую окислительную систему считали некатализитической. Очевидно, основной вклад в активацию пероксида водорода в такой системе будет вносить фотохимическая составляющая [16].

По результатам, полученным при изучении кинетики окисления двухатомных фенолов в природной воде в присутствии перекиси водорода, используя принцип независимости [17], были рассчитаны кинетические параметры процессов. Результаты приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы скорость окисления фенолов в природной воде в среднем на два порядка, а константы скорости на порядок выше, чем в дистилляте. Вероятно, такое увеличение скорости окисления фенолов в природной воде, не содержащей катализически активных примесей, обусловлено реализацией солевых эффектов.

Обращает на себя внимание тот факт, что суммарная степень конверсии двухатомных фенолов, определенная по остаточным концентрациям пирокатехина, резорцина и гидрохинона в окислительной системе за время эксперимента (7 суток) составила 36%, в то время как в дистиллированной воде она не превышает 20% за тоже время.

**Таблица 2.**  
**Кинетические параметры процессов окисления пирокатехина, резорцина и гидрохинона в модельных окислительных системах с природной и дистиллированной водой ( $C(H_2O_2)=10^{-2}$  моль/л)**

Фенолы	Природная вода		Дистиллированная вода	
	$V_{cp}$ , моль/л·ч	$K_{sf}$ , ч <sup>-1</sup>	$V_{cp}$ , моль/л·ч	$K_{sf}$ , ч <sup>-1</sup>
Гидрохинон	$29 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-1}$	-	-
Пирокатехин	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$1.96 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$	$1.19 \cdot 10^{-2}$
Резорцин	$0.1 \cdot 10^{-5}$	$1.06 \cdot 10^{-1}$	$0.02 \cdot 10^{-8}$	$1.02 \cdot 10^{-2}$

Одним из контролируемых параметров очистки окислительной системы от фенолов было ХПК. Однако следует отметить, что в течение первых 24 часов, ХПК в системах резко снижается и остается достаточно низким еще 60-65 часов, а затем снова увеличивается. Очевидно, это связано с тем, что в начальный период времени в системе присутствовал окислитель в достаточных концентрациях, и скорости конверсии фенолов максимальны.

Так было установлено, что в течение 24 часов наиболее легкоокисляемый гидрохинон расходуется практически полностью, тогда как концентрации резорцина и пирокатехина выходят на стационарные значения через 150 и 205 часов соответственно.

Дальнейшее увеличение ХПК в исследуемой системе очевидно связано с образованием различных продуктов окисления фенолов, обладающих восстановительными свойствами [18], т.е. возникновением вторичного загрязнения в исследуемой системе. Следовательно, концентрация пероксида водорода  $10^{-2}$  моль/л недостаточна для полного окисления пирокатехина, резорцина, гидрохинона, в некатализической системе в условиях повышенной минерализации.

## **ВЫВОДЫ**

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в природной воде с повышенной минерализацией, вследствие реализации солевых эффектов, скорости конверсии пирокатехина, резорцина, гидрохинона на два порядка выше, чем в дистиллированной воде, что также подтверждается увеличением степени конверсии фенолов за время исследования в 1.8 раз.

Контроль ХПК показал, что при использовании пероксида водорода в концентрации  $10^{-2}$  моль/л в некаталитических окислительных системах с высокой ионной силой не достигаются высокие степени очистки их от фенолов и возникает вторичное загрязнение.

**Список литературы**

1. Вишняков В.Г., Лохматова Т.Ф. Электрохимический метод очистки сточных вод: Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. -М.: Изд. НИИПТЭХИМ, 1974.- С.71-88.
2. Яковлев С.В., Демидов О.В. Современные решения по очистке природных и сточных вод // Экология и пром. России – 1999. – №12. – С.12-15.
3. Сиренко Л.А., Гавриленко М.Я. «Цветение» воды и евтрофирование. – Киев: Наукова думка. 1978. – 231 с.
4. Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M. A., Gimenez J., Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review // Applied Catalysts B: Environmental. – 2004. – V. 47. – P. 219-256.
5. Соложенко Е. Г., Соболева Н. М., Гончарук В.В. Применение каталитической системы  $H_2O_2\text{-Fe}^{2+}\text{(Fe}^{3+})$  от органических соединений // Химия и технология воды.–2004. – V. 26, №3. – С. 219-246.
6. Дамаскин Б.Б. и Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высш. школа, 1978. – 239 с.
7. Ласточкина Н.П. Методы определения качества природных вод. –М.:Медицина, 1990. – С. 78-93.
8. Основы аналитической химии: В 2 кн./ Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. школа, 2002.– Кн. 1. – 351 с.
9. Аналитическая химия: Учебное пособие для студентов фармацевтических вузов и ф-тов III-IV уровня акредитации: Пер. с укр. В. В. Болотов, О. М. Гайдукевич, О. М. Свешникова и др. // Под об. ред. В. В. Болотова. – Х.: Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2001. – 456 с.
10. Коренман Н. М. Методы количественного химического анализа. –М.:Химия, 1989. – 118 с.
11. Чубисова Н.В. Практикум по экологической химии. – Калининград: Изд.-во. Калининградский университет, 1999. – 94 с.
12. Кабардин С.А., Макаров К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии – М: Химия, 1978. – 125 с.
13. Бейерман Клаус Определение следовых количеств органических веществ.–М.:Мир. 1987. – 462 с.
14. Беспамятов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.:Химия, 1985.– 528 с.
15. Иванов П.Л. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. 2-е изд., –Л.: Химия, 1975. – С.35-47.
16. Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И. Образование OH- радикалов в процессе спонтанного разложения перекиси водорода // Ж.физ.химии – 1984. – Т.58.– № 9. – С. 2358-2360.
17. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия.– М.: Высш. шк., 2001.–526 с.
18. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. -- М.: Высш. шк., 1969. – 566 с.

*Поступила в редакцию 01.03.2006 г.*