

Спектры поглощения ионов Cu (II) сорбентом ZrO₂-1, насыщенным из растворов 0.01 M CuCl₂ (а) и 0.01 M CuSO₄ (б).

ние полосы четырехкоординированной меди более вероятно в том случае, когда хромофором выступает SO₄²⁻ (рисунок). Аналогичные данные получены и для других ИОМ.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о достаточно сложном механизме взаимодействия ионов Cu (II) с поверхностью оксигидратных сорбентов. По-видимому, механизм включает комплексообразование с поверхностью, которая может выступать как моно- или бидентатный лиганд (ОН⁻-группы). Однако пока можно сделать только предварительные выводы о формах сорбированных комплексов меди и координации меди в них.

РЕЗЮМЕ. Досліджено ряд оксигідратних сорбентів на основі титану і цирконію. Вивчені їх сорбційні ха-

рактеристики та проаналізовані електронні спектри поглинання йонообмінних матеріалів, що містять мідь.

SUMMARY. Series of oxyhydrated sorbents based on titanium and zirconium were investigated. Sorption characteristics are investigated and electronic absorption spectra of ion-exchange materials containing copper are analyzed.

1. Джейкоб М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. -М.: Мир, 1984.
2. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. -М.: Мир, 1966.
3. Bhave R.R. Inorganic membranes. Synthesis, characteristics and applications. -New-York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
4. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М. Мир, 1987.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 02.08.2005

УДК 544.723.21

О.В. Вяткина

АДСОРБЦИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФЕНОЛОВ НА МОНТМОРИЛЛОНИТАХ В ВОДНЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Исследована адсорбция и каталитические превращения фенолов в водных средах в присутствии монтмориллонита. Показано, что наряду с необратимой адсорбцией как исходных фенолов, так и продуктов их окисления адсорбция промежуточных продуктов окисления усиливает каталитические эффекты, связанные с присутствием в природной воде ионов металлов переменной валентности в результате их активации на поверхности монтмориллонита. Объединение этих процессов увеличивает степень окисления фенолов в гетерогенных системах относительно гомогенных.

© О.В. Вяткина, 2006

Современные природные воды содержат достаточно высокие концентрации фенолов различного происхождения, для которых характерна химическая активность. Продукты естественной деградации, в частности, хлорфенолы, обладают значительно более высокой токсичностью относительно исходных соединений [1, 2]. Кроме того, известно, что в реакциях трансформации фенолов в природной воде большую роль играют адсорбционно-десорбционные процессы на границе грунт—вода [3] и превращения с участием H_2O_2 естественного происхождения. Однако вопрос взаимовлияния гетерогенных реакций на гомогенные процессы окисления фенолов в водных средах до настоящего времени остается открытым. Именно решению этого вопроса посвящена настоящая работа.

Поставленную задачу решали, рассчитывая кинетические параметры адсорбции и деградации фенолов в модельных системах, имитирующих природные водоемы.

Кинетика окисления фенола исследовалась в трех модельных системах.

Первая гомогенная некаталитическая модельная система состояла из $H_2O—H_2O_2—C_6H_5OH$, $C_0(H_2O_2) = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $C_0(C_6H_5OH) = 50$ мг/л ($5.3 \cdot 10^{-4}$ М).

В качестве катализатора во вторую гомогенную систему аналогичного состава вводили ионы трехвалентного железа; $C(Fe^{3+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ М.

В качестве гетерогенного компонента третьей системы использовали бентонит (диаметр фракции 1—3 мм), $C_{Be} = 10$ г/л. В данных условиях концентрация ионов Fe^{3+} в растворе над бентонитом соизмерима с их содержанием в гомогенно-каталитической системе [4].

В исследуемых окислительных системах каждые сутки определяли концентрации промежуточных продуктов окисления фенола: пирокатехина, резорцина и гидрохинона. Эксперимент проводили в течение 14 сут, то есть до полного окисления всех двухатомных фенолов. Затем в системах, не содержащих двухатомных фенолов, определяли остаточную концентрацию фенола. Определение концентраций фенола и продуктов его окисления — пирокатехина, резорцина и гидрохинона — в исследуемых окислительных и адсорбционных системах проводили фотокolorиметрически в кварцевых кюветах длиной 20 мм. Фенол — при рН 10.00 ± 0.2 ($\lambda = 440$ нм), гидрохинон — рН 5—8 ($\lambda = 520$ нм), ($\epsilon_{отн}$ 3.6 %), пирокатехин — рН 5—7 ($\lambda = 540$ нм), ($\epsilon_{отн}$ 1.2 %), резорцин — рН 5—7 ($\lambda = 480$ нм) ($\epsilon_{отн}$ 2.7 %) [5].

В качестве тестового метода качественного определения двухатомных фенолов в окислительных системах использовали тонкослойную хроматографию (ТСХ) [6]. Ошибка метода лежит в пределах 10 %. Экспериментально подобран оптимальный состав растворителя для более полного разделения фенолов (бензол : бензин : этилацетат : уксусная кислота = 6.5:3.8:2.6:1 соответственно).

Разделение проводили с использованием стандартных пластин Silyfol. Проявитель — смесь равных количеств 15 %-го раствора $FeCl_3$ и 1 %-го раствора $K_3[Fe(CN)_6]$.

Для исследования адсорбции одно- и двухатомных фенолов использован щелочно-земельный бентонит, относящийся к группе монтмориллонита следующего минерального состава: монтмориллонит 80—85 %, каолинит 10—15 %, примеси (слюды, карбонаты, кварц, гидроксиды) 5—10 % [7, 8].

Адсорбцию и десорбцию фенолов на бентоните изучали в статическом режиме при температуре 25 ± 1 °С, в интервале концентраций фенолов 0.5—15 мг/л. Навески бентонита массой 1 г выдерживали с 0.05 л растворов соответствующих фенолов. Измерения равновесных концентраций фенолов проводили через каждые 24 ч в течение 10 сут. После этого адсорбент отфильтровывали, подсушивали на фильтре и измельчали до начальных размеров ($d = 1—3$ мм). Полученный материал помещали в исходные колбы, содержащие 0.05 л дистиллированной воды. Концентрации десорбированных фенолов определяли через 1, 5 и 14 сут.

Использование трех модельных систем позволило установить вклад различных процессов в окислительно-деструктивные превращения фенолов в водных средах. При этом отмечены значительные отличия как в кинетических параметрах, так и в компонентном составе указанных моделей. В гомогенной каталитической системе наблюдается значительное изменение цвета раствора относительно исходного, в то время как в не каталитической и гетерогенной системах подобного эффекта не происходит (рис. 1). При этом обращает на себя внимание максимум на кинетической кривой 2, который совпадает по времени с максимумом накопления OH^\bullet радикалов в кислой среде [9—12]. А наличие данных радикалов и значения рН, в которых происходит реакция окисления, дает основание предположить появление олигомеров фенолов, образующихся в результате поликонденсации, полиме-

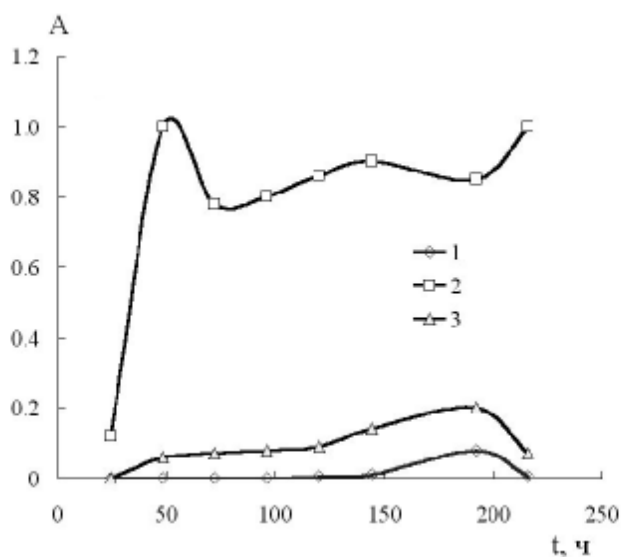


Рис. 1. Кинетика изменения оптической плотности в модельных системах: 1 — $C_6H_5OH-H_2O_2-H_2O$ (pH 4—4.5); 2 — $C_6H_5OH-H_2O_2-H_2O-Fe^{3+}$ (pH 3.8—4.5); 3 — $C_6H_5OH-H_2O_2-H_2O$ —бентонит (pH 6.8—7.3).

ризации феноксильных радикалов, а также комплексных соединений фенолов с ионами железа, что значительно осложняет их дальнейшее аналитическое определение и окисление [13, 14]. Кроме того, в подобных реакциях возможно образование низкомолекулярных продуктов окисления, что и было доказано экспериментально. В гомогенной системе без катализатора образуется резорцин и пирокатехин, в гомогенной системе с катализатором обнаружено присутствие гидрохинона.

При изучении кинетики образования низкомолекулярных продуктов окисления фенола в гомогенной системе без катализатора было установлено, что максимальная концентрация этих веществ достигается за 108 ч. И при этом количество образующегося резорцина в 2 раза меньше, чем пирокатехина. В гомогенной каталитической системе время максимального накопления определяемых продуктов окисления сокращается до 72 ч. Каталитический эффект в этой реакции связан с появлением промежуточного продукта — гидрохинона, упрощающего дальнейшее окисление пирокатехина, что отражается на кинетических кривых.

Введение гетерогенной составляющей (монтмориллонита) приводит к значительному уменьшению исходной концентрации фенолов, что было связано с параллельным протеканием адсорбционно-десорбционных процессов. При этом адсорбция фенолов на бентоните носит предельный

характер и равна: 0.31 мг/г для гидрохинона, 0.11 мг/г для фенола, 0.15 мг/г для резорцина и 0.23 мг/г для пирокатехина. То есть, адсорбция гидрохинона на монтмориллоните максимальна.

При изучении адсорбции в первые сутки эксперимента (рис. 2) был обнаружен факт волнообразного характера изотерм адсорбции фенолов до выхода на насыщение, что может быть связано либо со ступенчатым заполнением межпакетного пространства бентонита адсорбированными молекулами вследствие набухания, либо с реакциями конденсации на поверхности [15, 16]. При этом предельная адсорбция соответствует наибольшей площади поверхности максимально диспергированного монтмориллонита и носит необратимый характер, так как в результате исследования десорбции фенолов на монтмориллоните в воде не было обнаружено фенола и продуктов его окислительной деструкции. И для гетерогенной системы кинетика окисления носит несколько иной характер.

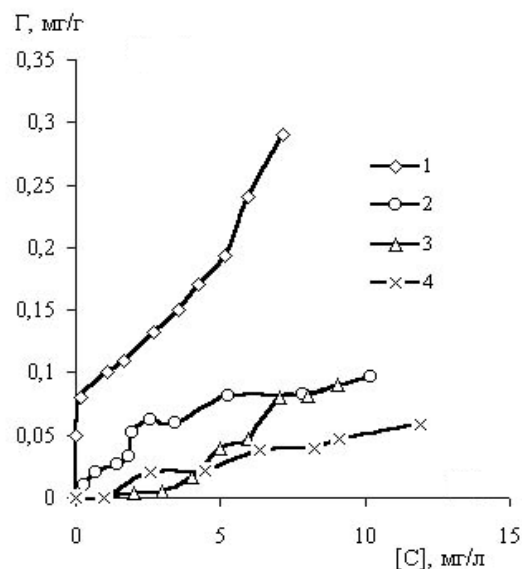


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенолов на монтмориллоните ($d=1-3$ мм, $t=1$ сут): 1 — гидрохинон, 2 — фенол, 3 — пирокатехин, 4 — резорцин.

На рис. 3 представлены кинетические кривые окисления фенолов в присутствии монтмориллонита. Обращает на себя внимание тот факт, что время максимального накопления продуктов окисления фенола в гетерогенной системе практически аналогично времени в гомогенной каталитической системе, что, по-видимому, связано с наличием обменных катионов Fe^{3+} в структуре монтмориллонита, катализирующих процесс распада H_2O_2 , а также появлением промежуточного

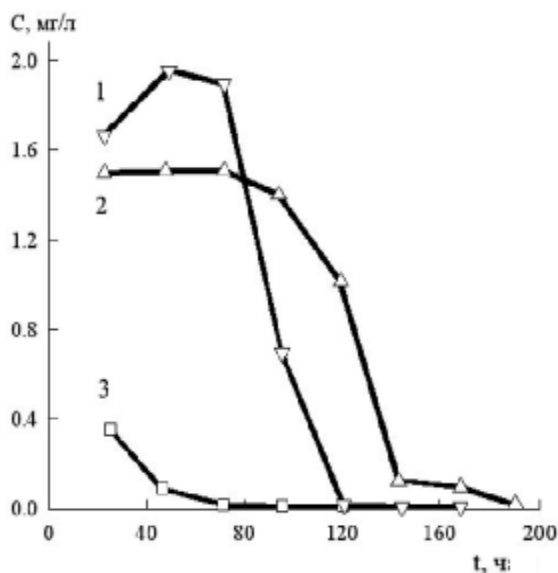


Рис. 3. Кинетика окисления фенолов в модельной системе, содержащей бентонит ($C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $C_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 50$ мг/л, $m_{\text{бентонита}} = 5$ г, $d = 1-3$ мм): 1 — резорцин; 2 — пирокатехин; 3 — гидрохинон.

продукта гидрохинона, максимально сорбирующегося на монтмориллоните. Именно адсорбция гидрохинона наряду с наличием обменных катионов Fe^{3+} значительно повышает степень конверсии фенолов в водных средах. Кроме того, экспериментально доказано, что время окисления пирокатехина максимально, что должно учитываться при измерении скорости адсорбции в гетерогенной системе, то есть реакция окисления пирокатехина будет лимитировать адсорбционные процессы.

По результатам исследований оценена степень конверсии фенолов, она составила: гомогенная некаталитическая система — 12 %; гомогенная каталитическая система — 32 %, гетерогенная система — 55 %.

Таким образом, наряду с наличием необратимой адсорбции как исходных фенолов, так и продуктов их окисления адсорбционные процессы промежуточных продуктов окисления усиливают каталитические эффекты, связанные с наличием в природной воде ионов металлов переменной валентности в результате их активации на поверхности монтмориллонита. Объединение этих процессов увеличивает степень окисления фенолов в гетерогенных системах относительно гомогенных.

Таврический национальный университет
им. В.И. Вернадского, Симферополь

РЕЗЮМЕ. Досліджено адсорбцію і каталітичні перетворення фенолів у водних середовищах у присутності монтмориллоніту. Показано, що поряд з наявністю необоротної адсорбції як вихідних фенолів, так і продуктів їх окиснення адсорбція проміжних продуктів окиснення підсилює каталітичні ефекти, зв'язані з наявністю в природній воді йонів металів перемінної валентності в результаті їх активації на поверхні монтмориллоніту. Об'єднання цих процесів збільшує ступінь окиснення фенолів у гетерогенних системах відносно гомогенних.

SUMMARY. Adsorption and catalytic transformations of phenols in aqueous media at presence of montmorillonite were investigated. It is shown, that alongside with presence of irreversible adsorption of both initial phenols, and products of their oxidation, the adsorption of intermediate products of oxidation reinforces the catalytic effects connected to the presence of metal ions of variable valence in natural water as the result of their activation on the montmorillonite surface. The integration of these processes increases oxidation state of phenols in heterogeneous systems concerning homogeneous.

1. Богдановский Г.А. Химическая экология. -М.: МГУ, 1994.
2. Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M. A. et al. // Appl. Catalysts B: Environmental. -2004. -47. -P. 219—256.
3. Pu F., Phil R., Zhenxi L., Guangguo Y. // Org. Geochem. -1990. -16 (1-3). -P. 427—435.
4. Вяткина О.В., Першина Е.Д. // Ученые записки Таврического национ. ун-та им. В.И. Вернадского. -2002. -15 (54), № 1. -С. 81—85.
5. Лурье Ю.Ю., Рыбников А.И. Химический анализ производственных сточных вод. -М.: Химия, 1974.
6. Кабардин С.А., Макаров К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии. -М.: Химия, 1978.
7. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии. -М.: Недра, 1989. -С. 239—252.
8. Ферсман А.Е. Очерки по минералогии и геохимии. -М.: Наука, 1977.
9. Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И. // Журн. физ. химии. -1984. -58. -№ 9. -С. 2358—2360.
10. Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 3. -С. 219—246.
11. Маляренко В.В., Кожанов В.А. // Там же. -2001. -23, № 3. -С. 312—318.
12. Lee Ch., Yoon J. // Chemosphere. -2004. -56. -P. 923—934.
13. Общая органическая химия. Кислородсодержащие соединения / Под ред. Дж.Ф. Стоддарта. -М.: Химия, 1982. -Т. 2.
14. Прайор У., Мид Д., Борг Д. и др. / Свободные радикалы в биологии / Под ред. У. Прайор. -М.: Мир, 1979. -Т. 2.
15. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
16. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. // Химия и технол. воды. -2002. -24, № 5. -С. 481—490.

Поступила 10.06.2005