

УДК 543.87:661.185.4

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ЭТОКСИЛАТА ИЗОНОНИЛФЕНОЛА

© 2011 г. А. А. Тихова, Ю. Н. Козырева, Н. А. Глухарева, О. Е. Лебедева

Белгородский государственный университет

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 03.08.2010 г.

Установлена принципиальная возможность окислительной деструкции этоксилатов изононилфенолов в мицеллярных растворах с концентрацией до 3.5 критической концентрации мицеллообразования системой Раффа – пероксидом водорода в присутствии ионов трехвалентного железа. Показано, что при pH 3–5 в растворе могут протекать процессы полимеризации гидроксокомплексов железа, приводящие к формированию крупных коллоидных частиц, но практически не снижающие эффективность окисления ПАВ. Установлено, что при оптимальном соотношении ПАВ и окислительных реагентов концентрация мицелл в растворе Неонола резко снижается в процессе окисления, и они прекращают существование практически на начальном этапе окисления. Сделан вывод, что при недостатке окислительных реагентов, напротив, окисление ведет к росту размеров мицелл.

Ключевые слова: окислительная деструкция, полимеризация, ПАВ, гидроксокомплексы железа, мицеллярные растворы, этоксилат изононилфенола.

Распространенные отечественные ПАВ – этоксилаты алкилфенолов – обладают существенным недостатком: эти вещества медленно подвергаются биодegradации. Сохранение этоксилатов алкилфенолов на российском рынке ПАВ возможно, если будет разработана альтернативная схема их минерализации. Известны немногочисленные работы, связанные с деструкцией алкилфенолов и оксиэтилированных алкилфенолов. Так, в [1] изучена деструкция коммерческого продукта Igepal SA 520, состоящего из оксиэтилатов октилфенола с различными значениями степени оксиэтилирования, и показано, что данное ПАВ способно разлагаться под действием ультрафиолетового излучения в присутствии железа (III). Известно также, что деструкция нонилфенолэтоксилата может протекать в процессе озонирования или комбинированной обработки озоном и УФ-облучением [2].

Ранее нами было показано, что система Раффа (пероксид водорода в сочетании с ионами железа (III)) способна окислять этоксилаты алкилфенолов в растворах с концентрацией ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), и изучена кинетика окислительной деструкции на основании данных колориметрии и тензометрии [3–6]. Однако вопрос о промежуточных стадиях процесса остается дискуссионным. Учитывая способность соединений с дифильной структурой к агрегации в растворах, а также тенденцию гидроксокомплексов Fe^{3+} к полимеризации, представляет интерес установить наличие этих эффек-

тов в ходе процесса при различных условиях (концентрация ПАВ, pH, температура). Такую возможность дает применение метода динамического светорассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали оксиэтилированный изононилфенол $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$ торговой марки “Неонол” производства ООО “Нижнекамскнефтехим” со средней степенью оксиэтилирования $n = 10$ (Неонол АФ 9–10).

Окисление Неонола проводили водным раствором пероксида водорода в присутствии хлорида железа (III). Исходная концентрация Неонола была равна его ККМ или выше, и в зависимости от нее выбирали концентрации окислительных реагентов. Все растворы готовили, используя дважды дистиллированную воду. Окисление Неонола осуществляли следующим образом: к 25 мл водного раствора Неонола известной концентрации добавляли заданный объем 0.25 М раствора хлорида железа (III) и заданный объем 0.4 М пероксида водорода.

За ходом окисления следили по изменению поверхностного натяжения растворов, которое определяли методом отрыва кольца с помощью тензиометра “Ktüss” при заданной температуре (25°C), как описано ранее [6].

Параллельно осуществляли контроль процесса с помощью метода динамического светорассеяния. Измерения проводили на приборе Zetasizer

Nano ZS (Malvern Instruments), который позволяет установить распределение по размерам и определить средний гидродинамический диаметр рассеивающих частиц в растворе, в том числе мицелл ПАВ. Поскольку наличие в растворах микрочастиц пыли осложняет определение размера мицелл, растворы ПАВ и окислительных реагентов фильтровали через микрофильтр с размером пор 0.2 мкм. Стекланную измерительную кювету непосредственно перед анализом многократно промывали свежеперегнанным ацетоном. По данным светорассеяния средний диаметр мицелл Неонола АФ9–10 при концентрации его не более 4 ККМ составил 7.8 нм (рис. 1а), что согласуется с имеющимися в литературе немногочисленными данными по другим оксиэтилированным ПАВ, например Triton X-100 [7].

Дополнительно на приборе Zetasizer Nano ZS измеряли электрокинетический потенциал частиц в растворе после завершения деструкции ПАВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами было показано, что истинные растворы этоксилатов алкилфенолов с концентрацией ниже ККМ сравнительно легко подвергаются окислительной деструкции системой Раффа, что сопровождается ростом поверхностного натяжения растворов [3–6]. В настоящей работе окисление проводили в растворах, концентрация которых равна критической концентрации мицеллообразования Неонола АФ9–10 или превышала ее.

На первом этапе экспериментов концентрация Неонола АФ9–10 равна его ККМ – 8×10^{-5} моль/л, а начальные концентрации окислительных реагентов составили: пероксида водорода – 16 ммоль/л, ионов Fe^{3+} – 1 ммоль/л.

Окисление проводили при трех значениях pH. Поскольку этоксилаты алкилфенолов являются неионогенными ПАВ, изменение pH на их поведение в растворе не влияет. Единственным ожидаемым эффектом может стать изменение точки помутнения ПАВ при использовании высоких концентраций электролитов для регулирования pH. Предполагалось, что гораздо более значительное влияние величина pH оказывает на состояние ионов железа в растворе, а именно – на их гидролиз. Согласно существующим представлениям [8], рабочий диапазон pH для системы Раффа практически совпадает с диапазоном существования катионов гидроксожелеза FeOH^{2+} и дигидроксожелеза $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (2.7–3.5), и радикальный распад пероксида водорода протекает наиболее интенсивно под воздействием именно этих форм железа. Нами выбраны значения pH внутри и вне указанного диапазона.

При pH 5 рост поверхностного натяжения от 33 мН/м (сразу после смешения реагентов) до

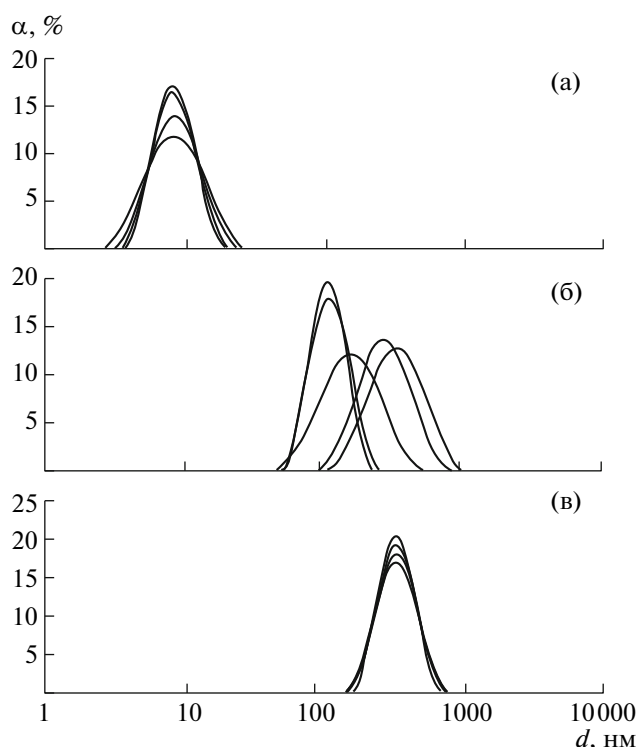


Рис. 1. Распределение рассеивающих частиц по размерам: а – раствор Неонола АФ9–10 с концентрацией 2.6×10^{-4} моль/л, б – тот же раствор через 20 мин после введения окислительной системы, в – раствор после завершения окисления; α – доля частиц, d – диаметр.

72.5 мН/м через сутки свидетельствовал о протекании процесса окисления и практически полном разложении ПАВ. Следует отметить, что в исходном растворе Неонола с концентрацией, равной ККМ, мицеллы с трудом регистрировались. Однако практически сразу после добавления окислителя появлялись достаточно крупные по сравнению с мицеллами рассеивающие частицы (~40 нм), с течением времени увеличивающиеся до ~90 нм. Через сутки, когда по данным тензометрии деструкция ПАВ была уже закончена, в растворе сохранялись коллоидные частицы (~50 нм) предположительно гидрата окиси железа, не исчезающие и в дальнейшем. Наблюдалось только некоторое изменение их размера.

Образование рассеивающих частиц согласуется с описанной в [8] тенденцией гидроксокомплексов Fe^{3+} к полимеризации при pH 3.5–7. Однако скорость полимеризации, по всей вероятности, сопоставима со скоростью окислительной деструкции: до превращения в неактивные полимерные формы гидроксокатионы железа успевают генерировать достаточное количество активных радикальных частиц, которые, в свою очередь, окисляют ПАВ.

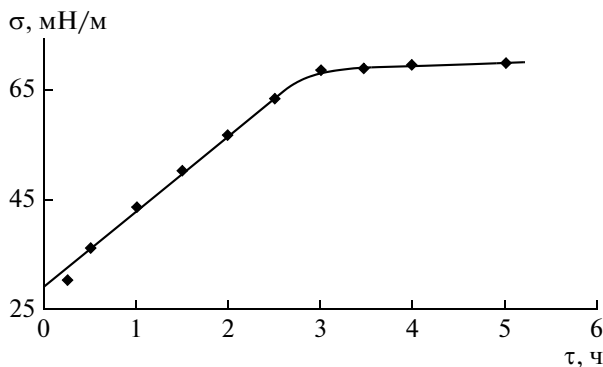


Рис. 2. Изменение поверхностного натяжения (σ) в процессе окислительной деструкции мицеллярного раствора Неонола АФ9–10.

При проведении окисления Неонола АФ9–10 при рН3 и прочих равных условиях скорость роста поверхностного натяжения на начальном этапе процесса практически не изменилась, через сутки поверхностное натяжение составило 70.5 мН/м, а в растворе после окисления также присутствовали частицы коллоидных размеров. Можно заключить, что и при рН3 склонность гидроксокомплексов к полимеризации весьма выражена.

Подтверждением предположения о том, что рассеивающие частицы в растворах после окисления образованы гидратом окиси железа, может служить, во-первых, измеренное значение их электрокинетического потенциала (+55 мВ), т.е. они заряжены положительно. Во-вторых, образование коллоидных частиц зарегистрировано в контрольном опыте при смешении соли железа и пероксида водорода в указанных выше концентрациях в отсутствие ПАВ.

В связи с этими наблюдениями представляло интерес осуществить окисление Неонола в сильно кислой среде. При рН1 процесс окислительной деструкции протекал очень медленно: в первые 3 ч поверхностное натяжение вообще не изменялось (33 мН/м), а заканчивалась деструкция ПАВ лишь через 12 суток, когда поверхностное натяжение достигало 70.5 мН/м. Существенно, что в таком кислом растворе коллоидные частицы отсутствовали, то есть агрегация железосодержащих частиц не происходила. Полученные результаты полностью соответствуют представлениям [9], согласно которым негидролизованые катионы железа малоактивны в радикальном распаде пероксида водорода.

Для изучения окислительной деструкции Неонола в мицеллярном растворе выбраны следующие концентрации реагентов: Неонол – 2.6×10^{-4} моль/л (3.25 ККМ), пероксид водорода 68.2 ммоль/л, ионы Fe^{3+} – 4.1 ммоль/л. При указанном мольном соотношении компонентов ре-

акционной смеси (1 : 262 : 16) при температуре 25°C и рН5 разложение ПАВ практически закончено за 5 ч. Изменение поверхностного натяжения в ходе окисления, обусловленное уменьшением содержания ПАВ, показано на рис. 2.

Мицеллы ПАВ, которые хорошо определялись при выбранной концентрации в исходном растворе, через 15–20 мин после введения окислителя уже не регистрируются; появляются крупные частицы, размер которых на начальной стадии реакции колеблется в довольно широких пределах (рис. 1б). По всей вероятности, полученные данные отражают динамический характер процесса, в ходе которого одновременно протекают и разрушение мицелл, и увеличение их размеров, и образование агрегатов гидроксожелеза. Нельзя исключить и влияние микропузырьков кислорода на результаты измерений, так как концентрация пероксида водорода на начальном этапе реакции довольно высока. Однако после завершения процесса и в последующие несколько суток в растворе оставались только коллоидные частицы, содержащие железо (рис. 1в).

По-видимому, на начальном этапе воздействия окислителя на мицеллы деструкции подвергается оксиэтильная цепочка Неонола, постепенно укорачиваясь, вследствие чего уменьшается растворимость Неонола, что ведет к сливанию мелких мицелл ПАВ в более крупные вблизи точки помутнения. При проведении окисления в мицеллярном растворе с теми же концентрациями реагентов, но при более низкой температуре – 15°C – на начальном этапе окисления удалось отметить увеличение размера мицелл, обусловленное укорочением оксиэтильной цепи ПАВ. В первые два часа процесса средний диаметр рассеивающих частиц постепенно возрастал от 7.8 до 12.7 нм, а через 3 ч мицеллы уже отсутствовали, и далее процесс протекал, как описано выше.

Рост мицелл ПАВ на начальном этапе деструкции наблюдался и при недостаточном количестве окислителя. При мольном соотношении Неонол/пероксид водорода/ соль железа (III), равном 1 : 51.6 : 3.2, и рН1.5 в первые четыре часа процесса мицеллы увеличивались постепенно до 16 нм, а по истечении 6 ч наблюдалось помутнение раствора, характерное для ПАВ с короткой оксиэтильной цепью, так что размер агрегатов вышел за пределы измерения, т.е. превысил 6 мкм. Однако окисление медленно продолжалось, сопровождаясь незначительным ростом поверхностного натяжения (до 43 мН/м в течение последующих 20 суток) и медленным уменьшением размеров рассеивающих частиц. Добавление четырехкратного избытка окислителя (по сравнению с начальным количеством) к помутневшей реакционной смеси привело к быстрому исчезновению светорассеяния и росту поверхностного натяже-

ния до 70.5 мН/м в течение часа, что свидетельствовало об окончании деструкции ПАВ.

Полученные результаты позволяют утверждать, что при оптимальном соотношении ПАВ и окислительных реагентов концентрация мицелл в растворе Неонола резко снижается в процессе окисления, и они прекращают существование практически на начальном этапе окисления. Дальнейшее окисление протекает с постепенным повышением поверхностного натяжения раствора в соответствии с закономерностями, ранее установленными для немицеллярных растворов [4–6]. При недостатке окислительных реагентов, напротив, окисление ведет к росту размеров мицелл.

Таким образом, на основе анализа коллоидно-химических эффектов процесса установлена принципиальная возможность окислительной деструкции этоксилатов нонилфенолов в мицеллярных растворах с концентрацией до 3.5ККМ системой Раффа.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (госконтракт № П397 от 12.05.2010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brand N., Mailhot G., Bolte M.* // *Envir. Sci. Technol.* 1998. V. 32. № 18. P. 2715.
2. *Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Швадчина Ю.О., Сова А.Н., Невинная А.В., Сидоренко Ю.В.* // *Химия и технология воды.* 2004. № 4. Т. 26. С. 329.
3. *Лебедева О.Е., Глухарева Н.А., Колесникова Е.Н., Желтякова Н.Е., Козырева Ю.Н.* // *Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология.* 2004. Т. 47. № 8. С. 14.
4. *Козырева Ю.Н., Алейник Н.Ю., Глухарева Н.А., Колесникова Е.Н., Лебедева О.Е.* // *Журн. общ. химии.* 2007. Т. 77. № 7. С. 1131.
5. *Козырева Ю.Н., Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е.* // *Журн. прикладной химии.* 2005. Т. 78. № 12. С. 2056.
6. *Козырева Ю.Н., Заздравных И.Н., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 5. С. 843.
7. *Phillies G.D.J., Yambert J.E.* // *Langmuir.* 1996. V. 12. № 14. P. 3431.
8. *Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В.* // *Химия и технология воды.* 2004. Т. 26. № 3. С. 219.
9. *Kremer M.L.* // *J. Phys. Chem.* 2003. V. 107. № 11. P. 1734.