

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 543.87:661.185.4

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ  
ИЗОНОНИЛФЕНОЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА  
В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

© 2009 г. Ю. Н. Козырева, И. Н. Заздравных, Н. А. Глухарева, О. Е. Лебедева

Белгородский государственный университет

E-mail: KozyrevaJulia@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 19.02.2008 г.

Изучено влияние некоторых неорганических солей на окислительную деструкцию оксиэтилированных изононилфенолов, протекающую под действием пероксида водорода в присутствии ионов железа (III). Показано, что нитрат-анионы не снижают эффективности окисления оксиэтилированных изононилфенолов, хлорид-ионы способны его полностью ингибировать, вероятно, вследствие протекания конкурирующего окислительно-восстановительного процесса, а присутствие сульфат-ионов ведет к превращению системы в многофазную, отрицательно влияя на процесс окисления.

В настоящее время в производстве синтетических моющих средств в РФ используются два вида отечественных поверхностно-активных веществ (ПАВ): линейные алкилбензолсульфонаты и этоксилаты изононилфенолов. Первые по своим экологическим характеристикам соответствуют требованиям Директив ЕС, тогда как вторые не способны к быстрой биодеградации и в странах ЕС запрещены к применению [1]. Прекращение применения этоксилатов алкилфенолов в России означает зависимость отрасли СМС от импорта сырья ПАВ [2]. С другой стороны, дальнейшее бесконтрольное продолжение сброса сточных вод, содержащих алкилфенилэтоксилаты, может привести к серьезным последствиям для окружающей среды.

Решением данной проблемы могла бы стать разработка процесса химического окисления этоксилатов алкилфенолов и его включение в систему очистки сточных вод. Принципиальным в данном случае является выбор подходящего окислителя.

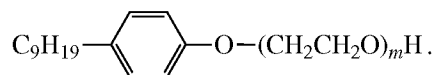
Ранее нами было показано, что этоксилаты изононилфенола разрушаются под воздействием пероксида водорода в присутствии солей железа (III) [3–5]. Пероксид водорода в сочетании с ионами железа образует достаточно эффективные окислительные системы, действующие по радикальному механизму [6]. Если используются ионы железа (II), окислитель носит название реактива Фентона, а пероксид водорода в сочетании с железом (III) называют системой Раффа [6]. Окисление различных органических субстратов этими реагентами описано в многочисленных публикациях (см. например, [7–11]). Однако большинство экспериментов выполнено в модельных растворах, не содержащих типичных для природных и сточных вод неорганических примесей. Изучению

влияния неорганических солей на процесс Фентона посвящено всего несколько работ, причем концентрации солей в данных исследованиях низки [10, 11]. В наших предыдущих исследованиях концентрации солей варьировали в широких пределах, при этом было установлено, что некоторые анионы способны негативно влиять на окисление динитрофенолов реактивом Фентона [12].

В задачу настоящей работы входило изучение влияния неорганических солей на окислительную деструкцию оксиэтилированных изононилфенолов реактивом Раффа.

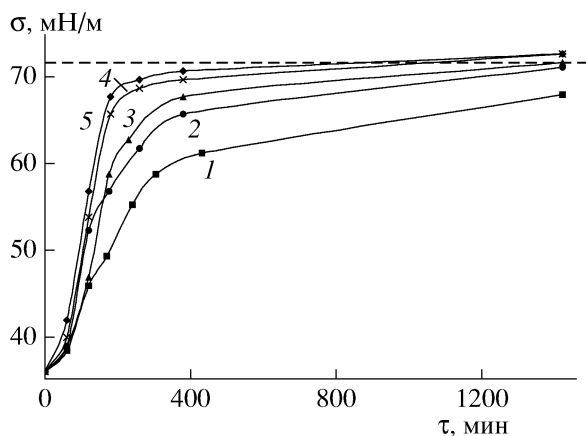
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали оксиэтилированные изононилфенолы торговой марки “Неонол” производства ООО “Нижекамскнефтехим”. Общая формула Неонола:



Образцы имели различную среднюю степень оксиэтилирования:  $m = 6$  и  $m = 12$  (Неонол АФ 9–6, АФ 9–12).

Окисление Неонолов проводили водным раствором пероксида водорода в присутствии хлорида железа (III) и различных неорганических солей. Исходная концентрация Неонолов составляла  $6.7 \times 10^{-5}$  моль/л. Концентрации окислительных реагентов были соответственно равны 56 и 1.25 ммоль/л, концентрации солей варьировали. Все растворы готовили, используя дважды дистиллированную воду.



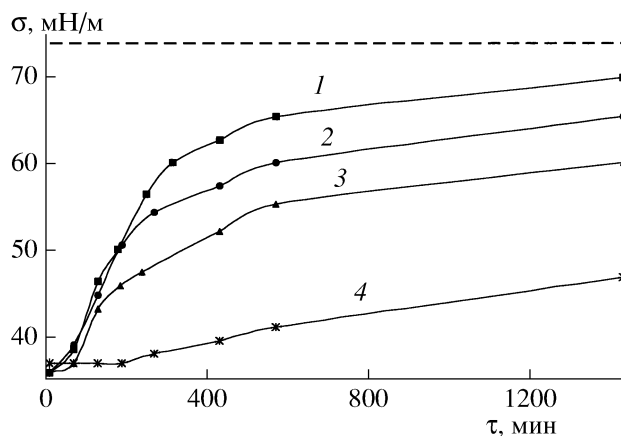
**Рис. 1.** Изменение поверхностного натяжения в процессе окисления Неонола АФ 9–12 системой Раффа в растворах  $\text{NaNO}_3$  различной концентрации: 1 – раствор Неонол + окислительные реагенты без соли, концентрация соли: 2 – 0,1, 3 – 0,5, 4 – 1,0, 5 – 1,5 М.

За ходом окисления следили по изменению поверхностного натяжения растворов. Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца с помощью тензиометра “Kgrüss” при заданной температуре.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) растворов Неонолов АФ 9–6 и 9–12 в бидистиллате при начальной концентрации составляет соответственно 36 и 32 мН/м. Добавление в эти растворы ПАВ отдельно пероксида водорода либо хлорида железа способно изменить  $\sigma$  на 1–2 мН/м. Значительные изменения в растворах Неонолов происходят только при введении обоих компонентов реактива Раффа. Как было показано ранее [4, 5], эти изменения связаны с глубоким окислением Неонолов, в ходе которого поверхностное натяжение растворов постепенно приближается к величине  $\sigma$  для воды (72,5 мН/м) при температуре 298 К. Через сутки поверхностное натяжение раствора Неонола АФ 9–12, подвергшегося окислению, составляет 68 мН/м, а Неонола АФ 9–6 – 71 мН/м.

Следует отметить, что значения  $\sigma$ , регистрируемые по мере протекания процесса, определяются присутствием в растворе не только исходного Неонола, но и промежуточных продуктов окисления, также обладающих поверхностной активностью. В связи с этим прямой зависимости между концентрацией Неонола и поверхностным натяжением нет, и не представляется возможным определить кинетические параметры процесса. Можно судить лишь о скорости роста поверхностного натяжения, связанного с протеканием сложной реакции.



**Рис. 2.** Изменение поверхностного натяжения в процессе окисления Неонола АФ 9–12 при различных концентрациях  $\text{NaCl}$ ; 1–4 – см. рис. 1.

В последующих экспериментах окисление Неонолов было выполнено в растворах солей различной концентрации. При этом проводилась оценка влияния каждой из изученных солей на поверхностное натяжение раствора Неонолов. Поскольку неорганические соли являются поверхностно-инактивными веществами, в некоторых случаях наблюдалось ожидаемое повышение поверхностного натяжения исходных растворов ПАВ на 1–4 мН/м.

Изменения  $\sigma$  в ходе окисления Неонолов, как правило, значительно превышают небольшие изменения, вызванные введением в систему соли. Так, на рис. 1 представлено изменение  $\sigma$  в процессе окисления Неонола АФ 9–12 в растворах нитрата натрия различной концентрации. Можно видеть, что за 150–200 мин эксперимента значение поверхностного натяжения возрастает в  $\geq 2$  раза. Интересно, что начальная скорость окисления увеличивается с ростом концентрации нитрата натрия в растворе (таблица). Однако конечный результат эксперимента одинаков для всех изученных концентраций соли: в последнем измерении через 1400 мин поверхностное натяжение с хорошей точностью совпадает для всех растворов. Глубокое окисление Неонола АФ 9–12 достигается независимо от присутствия в системе ионов натрия и нитрат-ионов. Результаты для Неонола АФ 9–6 полностью повторяют все основные тенденции, выявленные для Неонола АФ 9–12. Поведение нитрата аммония в изучаемых системах в целом аналогично поведению нитрата натрия.

Иначе обстоит дело при введении в растворы Неонолов хлорид-ионов. Как показано на рис. 2, при увеличении концентрации хлорида натрия в растворе начальная скорость процесса окисления Неонола АФ 9–12 закономерно снижается (таблица). Значительно уменьшается и эффектив-

ность окисления, о чем свидетельствует значение  $\sigma$  в конце эксперимента: в растворе с содержанием хлорида натрия 1 моль/л конечная величина  $\sigma$  всего на несколько единиц превышает начальное значение. Аналогичная картина наблюдается при окислении Неонола 9–6.

По-видимому, в изучаемых системах в присутствии хлорид-ионов (и при их участии) протекает процесс, конкурирующий с окислением Неонолов. Например, можно предположить, что хлорид-ион также окисляется системой Раффа. Этот нецелевой процесс приводит при больших концентрациях хлорид-ионов к практически полному ингибированию окисления Неонолов. Данное предположение подтверждается результатами окисления растворов Неонолов, содержащих другой хлорид – хлорид кальция. В этом случае окисление Неонолов прекращается при более низких концентрациях соли, чем в случае хлорида натрия. Этот эффект можно легко объяснить, если учесть, что при эквимольных концентрациях двух указанных хлоридов в растворе хлорида кальция содержится в 2 раза больше хлорид-ионов, чем в растворе хлорида натрия.

Начальная скорость роста поверхностного натяжения ( $W_0 \times 10^2$ , мН/(м мин)) в ходе окисления Неонола 9–12 реактивом Раффа в растворах нитрата и хлорида натрия различной концентрации ( $c$ , М)

Соль	$c = 0$	$c = 0.1$	$c = 0.5$	$c = 1$	$c = 1.5$
NaNO <sub>3</sub>	8.3	13.9	14.3	19.2	21.7
NaCl	8.1	7.8	5.8	1.5	–

До сих пор полученные данные о влиянии посторонних анионов на окисление Неонолов согласовывались с результатами наших предыдущих исследований, выполненных для других субстратов – динитрофенолов [12]. Иначе влияют сульфатные соли на ход окислительной деструкции Неонолов. Если ранее в экспериментах с динитрофенолами присутствие сульфатов оказывало незначительное воздействие на процесс окисления, то в случае Неонолов введение сульфат-ионов даже в небольших концентрациях привело к полному ингибированию окисления. Необходимо отметить, что от катиона соли результат не зависит: данные, полученные для сульфата натрия, не отличаются от данных для сульфата аммония.

Представляются важными следующие наблюдения: в присутствии любых концентраций сульфатов визуально наблюдалось помутнение растворов уже через 1 ч от начала окисления, одновременно происходило выпадение рыхлого оранжевого осадка. Такое поведение растворов может быть обусловлено одновременным протеканием следующих процессов. По-видимому, в осадок выпадает соединение железа – введение сульфата может способствовать коагуляции, например, золя гидрата

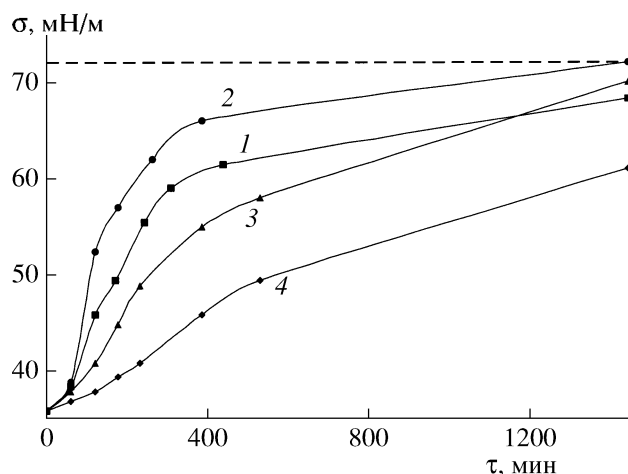


Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения в процессе окисления Неонола АФ 9–12 в растворе Неонол + окислительные реагенты без соли (1) и в растворах нитратов натрия (2), бария (3) и алюминия (4) с концентрацией соли 0.1 моль/л.

оксида железа. Помутнение раствора указывает на возможные изменения, происходящие и с окислительными алкилфенолами. Известно, что растворимость этих соединений в воде ограничена, помутнение раствора означает выделение новой фазы, обогащенной ПАВ. Электролиты влияют на температурный интервал существования однофазной системы, способны снижать температуру помутнения [13]. Вероятно, в наших системах при введении сульфатов происходит именно это явление: система становится многофазной, и ее компоненты рассредоточиваются по различным фазам. В итоге окислительная деструкция Неонолов в такой многофазной системе становится невозможной.

По сравнению с эффектами, вызванными различными анионами, влияние неорганических катионов на окислительную деструкцию Неонолов менее однозначно. На рис. 3 представлены данные о влиянии нитратов разновалентных катионов на изучаемый процесс. Влияние неорганических катионов на начальную скорость роста поверхностного натяжения ( $W_0 \times 10^2$ , мН/(м мин)) показано ниже:

без соли	NaNO <sub>3</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
8.1	13.9	4.9	1.8

Видно, что с ростом валентности катиона снижается начальная скорость окисления Неонола АФ 9–12. Одновременно ухудшается результат окисления: конечное значение поверхностного натяжения в присутствии нитрата алюминия ниже, причем для Неонола АФ 9–6 закономерность сохраняется (рис. 3). Наблюдаемые явления мо-

гут быть следствием изменения заряда катиона, хотя природа этого эффекта не вполне ясна.

Таким образом, при окислении оксиэтилированных алкилфенолов реактивом Раффа необходимо учитывать возможное влияние посторонних солей на окислительную систему, а также на состояние самого ПАВ. Влиянием катионов можно пренебречь, однако следует принимать во внимание наличие в системе таких анионов как хлориды и сульфаты, которые негативно влияют на окисление Неонолов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hager C.-D.* // Бытовая химия. 2003. № 12. С. 32.
2. *Бочаров В.В.* // Там же. 2002. № 8. С. 4.
3. *Лебедева О.Е., Глухарева Н.А., Желтякова Н.Е. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. № 8. С. 14.
4. *Козырева Ю.Н., Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 12. С. 2056.
5. *Козырева Ю.Н., Алейник Н.Ю., Глухарева Н.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 7. С. 1131.
6. *Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И.* Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982. 254 с.
7. *Соложенко Е.Г., Соболева Н.Н., Гончарук В.В.* // Химия и технология воды. 2004. Т. 26. № 3. С. 219.
8. *Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C.* // J Environ. Qual. 1991. V. 20. № 4. P. 832.
9. *Fukushima M., Tatsumi K.* // Environ. Sci. And Technol. 2001. V. 35. № 9. P. 1771.
10. *Siedlecka E.M., Stepnowski P.* // Polish J. Environ. Studies. 2005. V. 14. № 16. P. 823.
11. *Bali U., Catalkaya E. C.* // J. Environ. Sci. and Health. 2003. V. 38. № 10. P. 2259.
12. *Соловьева А.А., Пашина М.А., Лебедева О.Е.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 2. С. 276.
13. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена/Пер. с нем. 2-е изд-е. М.: Химия, 1982. 752 с.