

УДК 543.87:661.185.4

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕОНОЛА АФ 9-12

*Ю.Н. Козырева, О.Е. Лебедева,
г. Белгород*

Интеграция России в мировое экономическое пространство требует соблюдения международных стандартов качества выпускаемой продукции, и производство синтетических моющих средств (СМС) не является в этом плане исключением. Основным компонентом всех моющих средств являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые часто создают серьезные экологические проблемы. В последние десятилетия экологические стандарты приобретают все большее значение. Согласно современным европейским законодательным актам, к промышленному производству могут быть допущены только те ПАВ, которые достаточно легко подвергаются биоразложению и оказывают слабое влияние на состояние окружающей среды.

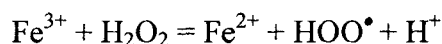
В то же время отечественный рынок ПАВ в значительной мере занят оксиэтилированными алкилфенолами – соединениями с низкой биоразлагаемостью [1], которые, однако, находят широкое применение в различных сферах: это компоненты моющих и чистящих средств (в частности средств для низкотемпературной стирки), текстильно-вспомогательных средств, смачиватели, диспергаторы и солюбилизаторы липофильных веществ [2].

Создалась неоднозначная ситуация: либо надо лишить целую промышленную отрасль ее сырьевой базы, либо продолжать выпускать продукцию, заведомо не отвечающую мировым экологическим стандартам. В связи с этим представляет интерес поиск альтернативных решений, одним из которых может стать химическая деградация жестких ПАВ после их использования, а химическое воздействие может предшествовать биодegradации или даже заменять ее.

Значительный интерес в этой ситуации представляет окислительная деструкция. Окислительная деструкция устойчивых загрязнителей окружающей среды относится к процессам так называемой «зеленой химии» и считается одним из ее приоритетных направлений. На эффективность данного процесса влияет множество факторов: структура окисляемого соединения, природа окислителя, концентрации реагирующих веществ. Одной из наиболее эффективных систем является так называемый реактив Фентона, который представляет собой смесь соли железа (II) или (III) с пероксидом водорода [3]. Действие реактива Фентона начинается с взаимодействия пероксида водорода с ионами железа и образованием гидроксильных радикалов:



В случае трехвалентного железа предполагается образование радикальных частиц иной природы [4]:



Радикалы легко окисляют при комнатной температуре многие устойчивые вещества.

Ранее нами были начаты исследования по химической деструкции оксиэтилированного нонилфенола – Неонола АФ 9-12 [5]. Для разрушения Неонола применяли методики окисления Неонола пероксидом водорода в присутствии соли трехвалентного железа. Целью настоящей работы являлся выбор оптимальных условий деструкции Неонола АФ 9-12.

Экспериментальная часть

В работе использовали оксиэтилированный изононилфенол со средней степенью оксиэтилирования 12 – Неонол АФ 9-12 производства ООО «Нижекамскнефтехим», полученный в соответствии с ТУ 38. 507-63-300-93.

Окисление Неонола проводили водным раствором пероксида водорода в присутствии хлорида железа (III) при различных концентрациях реагентов. При этом исходная концентрация Неонола во всех случаях была одной и той же – $6,7 \cdot 10^{-4}$ М.

Измерение концентрации Неонола проводили колориметрически.

Фотоколориметрический метод основан на образовании продуктов присоединения к неиногенным ПАВ иона роданокобальтата [6]. Образующийся продукт растворяется в хлороформе, при этом раствор окрашивается в синий цвет. Сам применяемый реактив (роданокобальтат аммония) в хлороформе не растворяется.

В практическом отношении степень превращения Неонола, или, иначе говоря, степень очистки воды от Неонола, является основным критерием оценки используемой методики. Методику деструкции можно назвать эффективной, если за короткий период времени удастся подвергнуть деструкции существенные количества загрязнителя. В большинстве наших экспериментов рассчитывались величины степени превращения Неонола через 15 и 30 минут после начала окисления, а также изучалось воздействие различных факторов на эти величины.

Важнейший параметр, влияющий на степень превращения Неонола, – концентрация пероксида водорода в растворе. На рисунке 1 представлена зависимость степени превращения Неонола от концентрации окислителя. С ростом концентрации пероксида водорода степень превращения Неонола увеличивается. При концентрации пероксида водорода 66 ммоль/л за 30 минут превращается уже 90 % Неонола, поэтому дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода сочли нецелесообразным.

Вторым параметром, который мог оказывать влияние на степень превращения Неонола, являлась концентрация ионов железа. Как отмечалось выше, в подобных процессах роль ионов железа заключается в генерировании радикалов. Поскольку дальнейшее окисление протекает как разветвленная цепная реакция, можно было ожидать, что концентрация железа влияет на эффективность окисления Неонола слабее, чем концентрация пероксида водорода. Однако экспериментальные результаты показывают, что для достижения высокой степени превращения Неонола необходимы достаточно большие концентрации ионов железа, иначе процесс останавливается на деструкции 60-70% исходного Неонола. Зависимость степени превращения Неонола через 15 и 30 минут деструкции от содержания ионов железа в растворе представлена на рисунке 2.

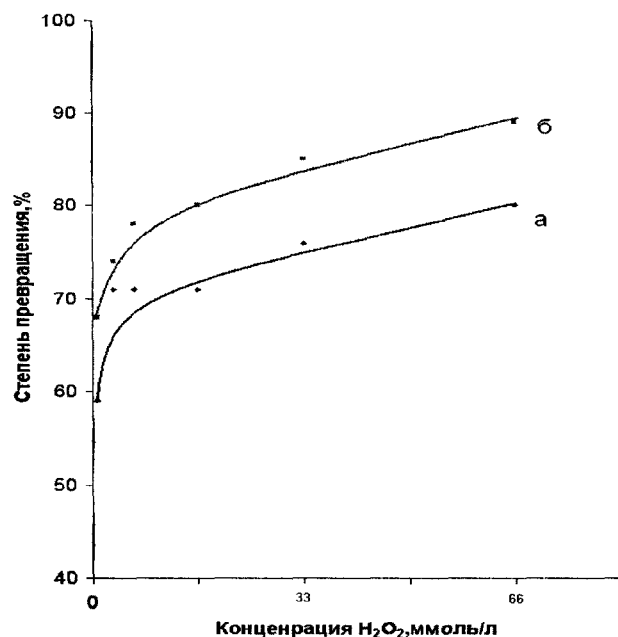


Рис. 1. Зависимость степени превращения Неонола АФ – 9-12 от концентрации H_2O_2 :
а – через 15 мин, б – через 30 мин эксперимента.
Концентрация соли железа (III) – 10 ммоль/л

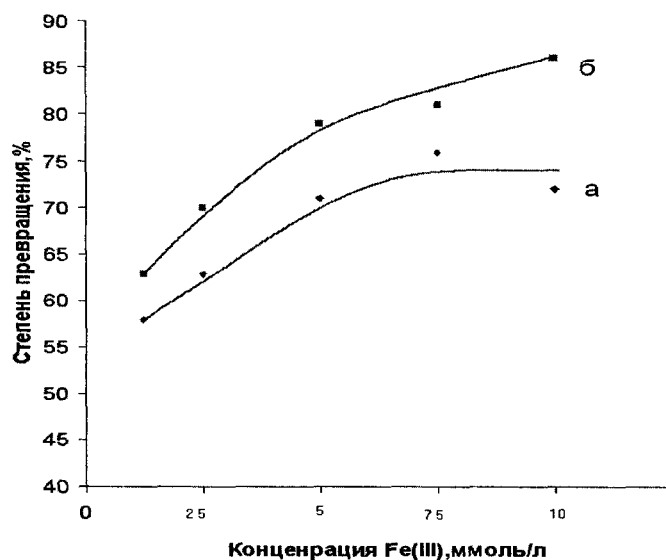


Рис. 2. Зависимость степени превращения Неонола от концентрации соли $Fe(III)$:
а – через 15 мин, б – через 30 мин эксперимента. Концентрация пероксида водорода – 6,6 ммоль/л

Полученные результаты показали, что на эффективность процесса окислительной деструкции Неонола влияют два фактора – концентрация как пероксида водорода, так и ионов железа. Общепринятым подходом к описанию подобных процессов является математическое планирование эксперимента. Нами было выполнено двухфакторное математическое моделирование, адекватно описывающее экспериментальные результаты. В качестве переменных использовали концентрацию пероксида водорода (x_1) и

концентрацию ионов железа (x_2). Для характеристики эффективности процесса применяли степень превращения Неонола за 30 минут (Y). Было получено следующее модельное уравнение:

$$Y = 0,4156 + 0,0028 x_1 + 0,031 x_2$$

Графическая интерпретация данного модельного уравнения приведена на рис. 3. Наиболее эффективно процесс окисления протекает при больших содержаниях пероксида водорода и больших концентрациях ионов железа (III) в растворе. В оптимальных для изученного диапазона концентраций условиях достигается более чем 90% степень превращения Неонола за 30 минут эксперимента.

Таким образом, химическая деструкция Неонола может стать альтернативой биодegradации, причем возможно регулирование скорости и глубины процесса за счет варьирования концентрации окислительных реагентов. Такой подход позволит сохранить данный вид ПАВ на отечественном рынке до того момента, пока не возобновится производство биологически легкоразлагаемых НПAB.

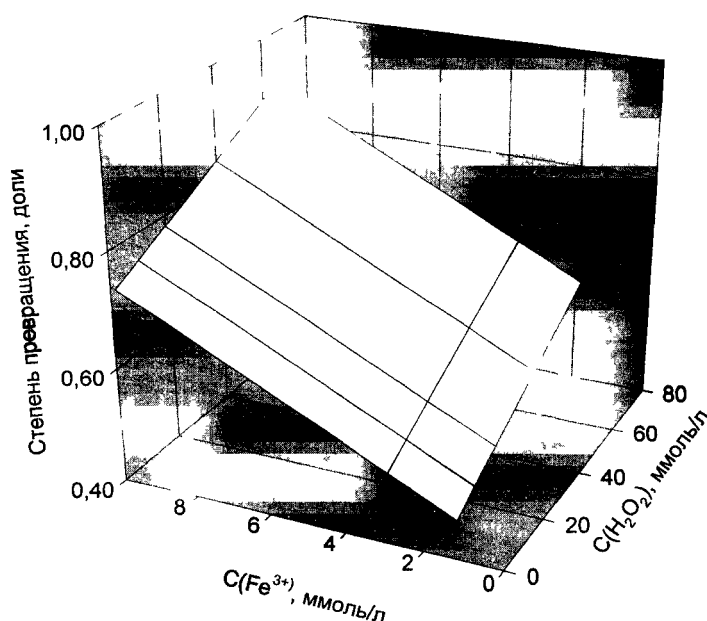


Рис. 3. Графическая интерпретация модельного уравнения.
Влияние концентраций окислительных реагентов на степень превращения Неонола

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочаров, В. В. Биоразлагаемость оксиэтилированных алкилфенолов и их производных / В. В. Бочаров // Бытовая химия. – 2002. – № 8. – С. 4-8.
2. Поверхностно-активные вещества и композиции : справ. / под ред. М. Ю. Плетнева. – М. : Кламель, 2002. – 768 с.
3. Huang, C. P. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment / C. P. Huang, C. Dong, Z. Tang // Waste Manage. – 1993. – Vol. 13. – P. 361.
4. Fukushima, M. Degradation pathways of pentachlorophenol by hydrogen peroxide / M. Fukushima, K. Tatsumi // Environ. Sci. And Technol. – 2001. – Vol. 35, № 9. – P. 1771-1778.
5. Химическая деградация оксиэтилированного нонилфенола / О. Е. Лебедева, Н. А. Глухарева, Н. Е. Желтякова, Е. Н. Колесникова, Ю. Н. Козырева // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47, вып. 8. – С. 14-17.
6. Закупра, В. А. Методы анализа и контроля в производстве ПАВ / В. А. Закупра. – М. : Химия, 1977. – 368 с.