

ХИМИЯ

УДК 544.47:544.344:544.723.212

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ ¹

А.А. Соловьева
О.Е. Лебедева

*Белгородский государственный
национальный
исследовательский
университет*

*Россия, 308015 Белгород,
ул. Победы, 85*

E-mail: Solovyeva@bsu.edu.ru

Получены каталитические характеристики синтетических железосиликатов и нанесенных железосодержащих образцов, используемых как компоненты окислительной системы. Показано, что в водном растворе 2,4-динитрофенола, содержащем пероксид водорода и железосодержащий материал происходит окислительная деструкция органического субстрата.

Ключевые слова: окислительная деструкция, динитрофенол, реактив Фентона, пероксид водорода, железосиликаты.

Введение

Технологии очистки сточных вод с использованием пероксида водорода привлекают пристальное внимание исследователей уже в течение длительного времени. Особенно перспективна активация пероксида водорода ионами железа. Взаимодействие пероксида водорода с ионами железа происходит с образованием гидроксильных и пергидроксильных радикалов, которые обладают высокой реакционной способностью и являются сильными окислителями [1, 2]. Основным недостатком таких систем считается необходимость введения в очищаемую воду ионов железа, то есть дополнительное загрязнение. Решением проблемы могли бы стать твердые источники ионов железа, служащих активаторами пероксида водорода. При этом речь не идет о материалах, которые подвергаются частичному растворению. Представляют интерес материалы, которые генерируют из пероксида водорода радикалы, но при этом как можно меньше сорбируют субстраты, подвергаемые окислению, и не превращают данные субстраты в более токсичные или более устойчивые к окислению продукты.

Настоящая статья является частью работы по подбору твердофазных железосодержащих компонентов окислительной системы, не загрязняющих воду ионами железа.

Экспериментальная часть

В работе использовались: в качестве модельного загрязнителя – 2,4-динитрофенол квалификации «чда»; в качестве компонента окислительной системы – пероксид водорода «медицинский». Для приготовления железосодержащих материалов применяли следующие реактивы: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ марки «хч», тетраэтоксисилан квалификации «чда», силикагель LS 5/40 мкм, $\gamma-Al_2O_3$ черенковий.

Железосиликаты ($Fe_2O_3 \cdot SiO_2$) синтезировали методом соосаждения компонентов из раствора при совместном гидролизе спиртового раствора тетраэтоксисилана (с массовым соотношением тетраэтоксисилан:спирт 1:1) и водного раствора хлорида

¹ Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг., госконтракт № П1208 от 4 июня 2010 г.



железа. Также методом адсорбции соли железа из раствора получали нанесенные силикожелезные образцы (Fe_2O_3/SiO_2). Два алюможелезных образца (Fe_2O_3/Al_2O_3), используемых для сравнения, были также приготовлены методом адсорбции. Химический анализ образцов на содержание железа осуществлялся методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

При гетерогенном окислении 2,4-динитрофенола навеска твердого железосодержащего образца составляла 4 г/л, концентрация пероксида водорода 8.0 ммоль/л. Концентрация субстрата была одинаковой во всех экспериментах и составляла 0.25 ммоль/л. За изменением концентрации динитрофенола в растворах следили спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра UV/Vis Specord 50.

Тестовая каталитическая реакция конверсии метилбутинола была выполнена с использованием автоматизированной установки. Смесь метилбутинола (95 об.%) и толуола (5 об.%) охлаждалась до 13°C в накопительном сосуде. После испарителя газовая смесь метилбутинола и толуола поступала в реактор, заполненный катализатором, который предварительно активировали. Относительное содержание продуктов в смеси определялось методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе HP 890 Series II с пламенно-ионизационным детектором и колонкой Optima Wax 33%.

Обсуждение результатов

Сорбционные свойства синтезированных железосодержащих образцов были подробно охарактеризованы ранее [3]. Установлено, что все образцы обладают развитой поверхностью, но при концентрации динитрофенола в растворе 0.25 ммоль/л количество сорбированного динитрофенола составляет, в зависимости от образца, от 7,5 до 13% от начального содержания динитрофенола в растворе.

Эффективность синтезированных железосодержащих образцов в качестве твердых источников железа при окислении 2,4-динитрофенола пероксидом водорода в водном растворе сопоставлена в таблице 1. Оказалось, что во всех случаях скорость гетерогенной деструкции динитрофенола значительно ниже, чем скорость процесса в гомогенных условиях [4]. Анализ литературных данных показал, что это характерно для большинства исследованных гетерогенных систем: активность ионов железа, введенных в или на твердую матрицу, значительно меньше активности гидратированных ионов Fe^{3+} [5, 6].

Таблица 1
Степень превращения
2,4-динитрофенола в результате
окисления в гетерогенной системе

Образец (содержание железа, мас.%)	Степень превращения 2,4-динитрофенола за 4 суток, %
$Fe_2O_3*SiO_2$ (21.12)	87.2
$Fe_2O_3*SiO_2$ (14.00)	96.9
$Fe_2O_3*SiO_2$ (6.78)	93.4
$Fe_2O_3*SiO_2$ (5.31)	80.0
$Fe_2O_3*SiO_2$ (1.20)	22.0
Fe_2O_3/SiO_2 (1.92)	81.6
Fe_2O_3/SiO_2 (0.78)	89.8
Fe_2O_3/SiO_2 (0.71)	79.2
Fe_2O_3/SiO_2 (0.64)	86.1
Fe_2O_3/Al_2O_3 (1.36)	97.7
Fe_2O_3/Al_2O_3 (1.08)	83.1

К снижению эффективности окислительной деструкции могут вести побочные реакции динитрофенола с участием каталитически активных центров поверхности. Наиболее вероятными представляются кислотно-основные превращения динитрофенола в изучаемой гетерогенной системе; в связи с этим была выполнена оценка кислотно-основных свойств железосодержащих образцов. Для этого использовали конверсию метилбутинола – каталитический тест, распределение продуктов которого однозначно характеризует кислотно-основные свойства образца [7]. Известно, что набор продуктов различен для кислотных и основных центров, отличим и случай, когда на поверхности кислотные и основные центры присутствуют в сопоставимых количествах (рис. 1).

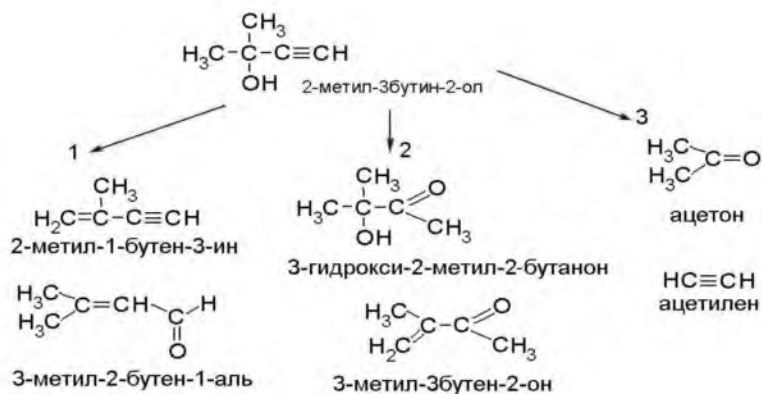


Рис. 1. Конверсия метилбутинола на: 1 – кислотных центрах, 2 – кислотных и основных центрах, 3 – основных центрах

На рис. 2 представлены данные о конверсии метилбутинола в присутствии различных железосодержащих образцов в течение всего времени реакции. Можно видеть, что содержание железа не относится к факторам, определяющим каталитическую активность образцов, тогда как способ приготовления образца влияет на активность весьма существенно. Так, высокая каталитическая активность наблюдается на начальном этапе реакции для силикожелезных образцов.

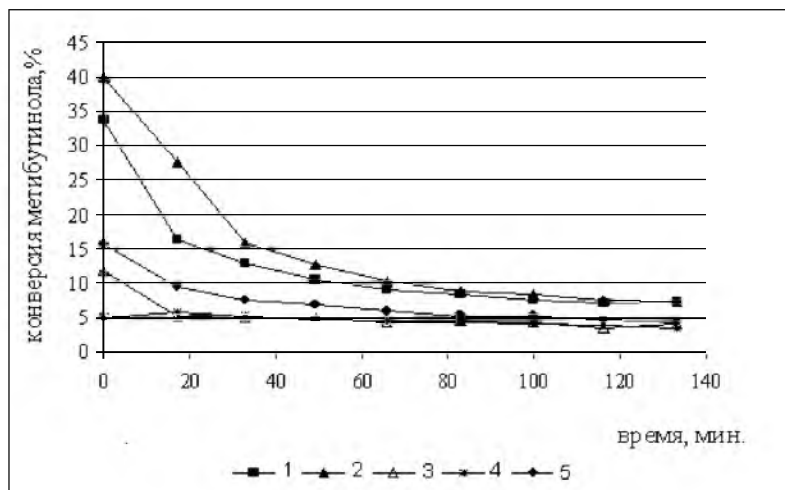


Рис. 2. Конверсия метилбутинола в присутствии различных железосодержащих образцов:
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (0.71),
2 – $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (0.78),
3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.08),
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3*\text{SiO}_2$ (5.31),
5 – $\text{Fe}_2\text{O}_3*\text{SiO}_2$ (14.00)

В табл. 2 показан выход продуктов на различных образцах при сопоставимой величине конверсии. Состав продуктов позволяет заключить, что силикожелезные образцы обладают выраженными кислотными свойствами, в то время как остальные разновидности железосодержащих образцов амфотерны или даже основные.

Таблица 2

Соотношение различных продуктов конверсии метилбутинола на различных катализаторах на 132-ой минуте реакции

Образец (содержание Железа, мас.%)	Выход продукта, мол.%					
	кислотные центры		амфотерные центры		основные центры	
	2-метил-1-бутен-3-ин	3-метил-2-бутен-1-аль	3-гидрокси-3-метил-2-бутанон	3-метил-3-бутен-2-он	ацетон	ацетилен
$\text{Fe}_2\text{O}_3*\text{SiO}_2$ (5.31)	12.8	2.5	3.2	0.25	39.9	41.4
$\text{Fe}_2\text{O}_3*\text{SiO}_2$ (14.00)	31.5	6.5	2.3	0.3	30.1	29.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.08)	7.5	0.0	5	2.2	43.7	41.6
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (0.78)	60.7	8.3	1.2	0.4	17.4	12
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (0.71)	47.9	7.0	10.8	0.4	18.7	15.2

Проявление каталитической активности кислотного характера в нашем случае является негативным свойством и служит основанием для исключения силикожелез-



ных образцов из списка потенциальных твердых источников железа для окислительно-деструктивных процессов. Низкая каталитическая активность железосиликатов и нанесенных алюможелезных образцов в реакции превращения метилбутинола позволяет их рекомендовать для дальнейшего применения.

Список литературы

1. Баксендаль Дж. Каталитическое разложение перекиси водорода в гомогенных водных растворах // В кн.: Катализ. Исследование гомогенных процессов. – М., 1957. – С. 96-158.
2. Сычев А.Я., Исак В.Г. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O_2 , H_2O_2 и окисления органических субстратов // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, Вып. 12. – С. 1183-1209.
3. Соловьева А.А., Рёсснер Ф., Лебедева О.Е. Сорбционные свойства железосиликатов, используемых как компоненты окислительной системы // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, Вып. 1. – С. 74 – 79.
4. Соловьева А.А., Лебедева О.Е. Минерализация нитропроизводных фенола пероксидом водорода в присутствии ионов железа // Вестник КазНУ. Серия Химическая: материалы международной научной конференции по аналитической химии и экологии. – Алматы: КазНУ, 2010. – №4 (60). – С. 71-73.
5. Flores Y., Flores R., Gallegos A. A. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/ H_2O_2 // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – V. 281. – P. 184-191.
6. Melero J. A., Calleja G., Mart´inez F. Nanocomposite $Fe_2O_3/SBA-15$: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions // Chemical Engineering Journal. – 2007. – V. 131. – P. 245-256.
7. Alsawalha M.Sc.M. Characterization of acidic and basic properties of heterogeneous catalysts by test reactions: dissertation von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg. zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften. – Oldenburg. – 2004. – 164 p.

ACID-BASE PROPERTIES OF IRON-CONTAINING MATERIALS USED FOR DESTRUCTION OF ORGANIC SUBSTRATS

A.A. Solovyeva

O.E. Lebedeva

Belgorod State National Research University

Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: Solovyeva@bsu.edu.ru

Catalytic characteristics of synthetic ferrosilicate and supported iron-containing samples used as components of oxidative systems were obtained. Oxidative destruction of organic substrate was shown to take place in aqueous solution of 2,4-dinitrophenol with hydrogen peroxide and iron-containing material.

Key words: oxidative destruction, dinitrophenol, Fenton reagent, hydrogen peroxide, ferrosilicates.