

ИНАКТИВАЦИЯ ПЕСТИЦИДОВ НА ОСНОВЕ ДИНИТРОФЕНОЛОВ

А.А. Соловьева, О.Е. Лебедева

Белгородский государственный университет, 308015, г. Белгород, ул.Победы, 85
E-mail: solovyeva@bsu.edu.ru

Изучена кинетика окисления 2,4- и 2,6-динитрофенолов. В качестве способа разложения выбрано окисление реактивом Фентона: пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II). Определены оптимальные условия окисления: концентрации пероксида водорода и сульфата железа (II), pH протекания реакции.

Ключевые слова: инаktivация, динитрофенол, реактив Фентона, пероксид водорода.

Введение

Глобальный характер человеческой деятельности по развитию индустрии, агропромышленного комплекса, транспорта ставит экологические проблемы в разряд чрезвычайно актуальных. Среди антропогенных воздействий существенную роль играет загрязнение природной воды неочищенными стоками промышленного и сельскохозяйственного производств. В настоящее время в сельском хозяйстве широко применяется большое количество пестицидов; предпочтение отдается соединениям, обладающим универсальным пестицидным действием. Такие свойства присущи, например, динитропроизводным фенола. Универсальность их действия заключается в том, что они обладают выраженным гербицидным, фунгицидным, инсектицидным и дефолиантным эффектами. По токсичности для теплокровных пестициды динитрофенольного ряда относятся к группам сильнодействующих и высокотоксичных веществ, обладающих способностью к материальной и функциональной кумуляции [1].

Наиболее надежным способом инаktivации (обезвреживания) считается полное разложение пестицидов до нетоксичных неорганических веществ (так называемая минерализация). Разработки, посвященные этой проблеме, относительно немногочисленны, однако в последние годы отчетливо видна тенденция увеличения числа публикаций по этому вопросу.

Самым эффективным способом минерализации считается глубокое окисление. В последние годы в качестве окислителей часто выступают кислород, озон, пероксид водорода. Пероксид водорода относят к удобным в применении и экологически чистым окислителям. Однако его окислительный потенциал недостаточен для окисления многих устойчивых загрязнителей; в связи с этим возникает необходимость активации пероксида водорода. Наиболее изученной каталитической системой, выступающей в качестве окислителя, является реактив Фентона – пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II) [2].

Процесс минерализации динитрофенолов изучался нами на примере 2,4- и 2,6-динитрофенолов.

Экспериментальная часть

В работе использовались 2,4- и 2,6-динитрофенолы квалификации «чда» без дополнительной очистки. Для приготовления реактива Фентона применяли пероксид водорода «медицинский» (33%), точное значение концентрации которого определяли по плотности с помощью ареометра и методом окислительно-восстановительного титрования перманганатом калия в кислой среде. Раствор сульфата железа (II), также необходимый для приготовления реактива Фентона, готовили из соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «ч».

Во всех экспериментах изучали протекание каталитического окисления 2,4- и 2,6-динитрофенолов при 23°C в водном растворе объемом 25 мл. Концентрация

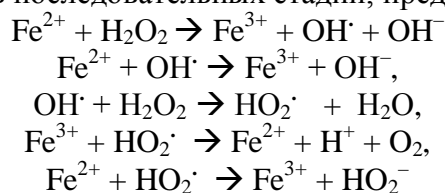
субстрата была постоянной и составляла 0,25 ммоль/л. В исследованный раствор добавляли рассчитанные количества раствора пероксида водорода и раствора сульфата железа (II). Концентрация пероксида водорода варьировалась от 4 до 16 ммоль/л, концентрация сульфата железа (II) – от 0,125 до 0,5 ммоль/л.

Каждый эксперимент продолжали 60 мин. За ходом процесса следили с помощью измерения оптической плотности раствора на фотометре КФК-3-01 при длине волны 345 нм. Растворы динитрофенолов окрашены в желтый цвет, а в результате полной деструкции динитрофенолов растворы обесцвечиваются. Концентрацию динитрофенолов определяли по градуировочному графику.

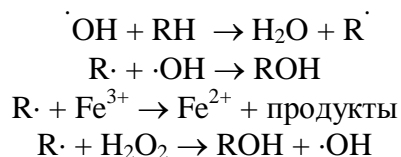
Измеряли pH на pH-метре Mettler Toledo. Значение pH во всех экспериментах поддерживалось равным 3,0.

Обсуждение результатов

Действие реактива Фентона начинается со взаимодействия пероксида водорода с ионами Fe^{2+} с образованием гидроксильных радикалов. В настоящее время общепринятой считается совокупность последовательных стадий, предложенных в [2, 3]:



Установлено, что гидроксильные радикалы, которые образовались в результате процесса Фентона, – очень сильные окислители. Их окислительный потенциал составляет 2,8 В [4]. Поскольку гидроксильные радикалы обладают высокой реакционной способностью, они легко окисляют при комнатной температуре такие устойчивые вещества, как хлорфенолы, многие красители и т. д. Окисление протекает по схеме [5]:



Исходное значение pH является одним из определяющих параметров при оптимизации процессов в системе $H_2O_2 - Fe^{2+}$ -субстрат. Согласно [6-9], окисление большинства органических соединений (красителей, фенолов, хлорорганических соединений и др.) под действием реагента Фентона наиболее эффективно протекает при исходных значениях pH 2,7-3,5. Наблюдаемая зависимость может быть обусловлена влиянием кислотности среды на скорость разложения пероксида водорода и на состояние ионов железа в растворе, а следовательно, и на их каталитические свойства. В области эффективного окисления органических соединений при pH 2,9-3,5 преобладающей формой катализатора являются частицы $Fe(OH)^+$ и $Fe(OH)^{2+}$ [10, 11], а при pH > 4 концентрация активной формы катализатора снижается за счет осаждения гидроксида Fe^{3+} .

Экспериментальные результаты показали, что оптимальная концентрация пероксида водорода для деградации нитрофенолов составляет 8 ммоль/л (рис. 1, 2). Снижение концентрации пероксида водорода замедляет скорость окисления. Более высокая концентрация пероксида водорода также ухудшает характеристики процесса деградации, поскольку при избытке пероксида водорода, вероятно, становится доминирующей реакция: $\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$.

Эффективность окисления динитрофенолов зависит также от содержания Fe^{2+} в растворе. Оптимальное содержание Fe^{2+} составляет 0,25 ммоль/л – при такой концентрации эффективность процесса деградации динитрофенолов наиболее высока (рис. 3, 4). Снижение концентрации Fe^{2+} замедляет скорость процесса. При высоких концентрациях Fe^{2+} скорость реакции на начальном этапе достаточно высока, затем

резко снижается. Детальный анализ формы кинетических кривых позволяет предположить, что в присутствии большого количества ионов железа наступает торможение процесса окисления динитрофенола. Возможно, по мере протекания реакции железо начинает выступать и в другом качестве – участника обрыва цепи:

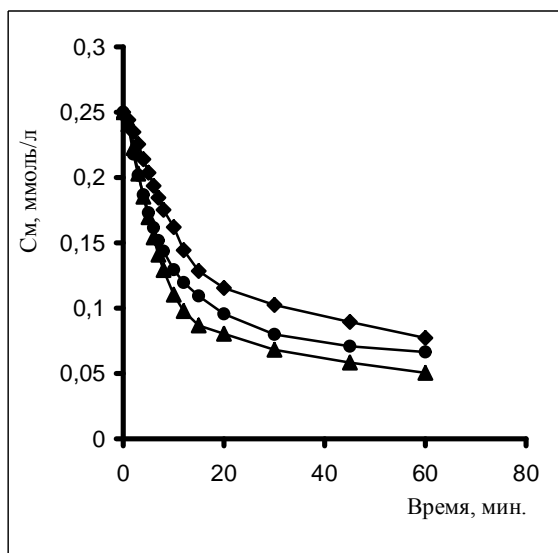
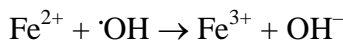


Рис. 1. Кинетические кривые разложения 2,4-ДНФ в растворах с различным содержанием H_2O_2 . $C(\text{FeSO}_4) = 0,25$ ммоль/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 4$ (■); 8 (▲); 16 (●) ммоль/л

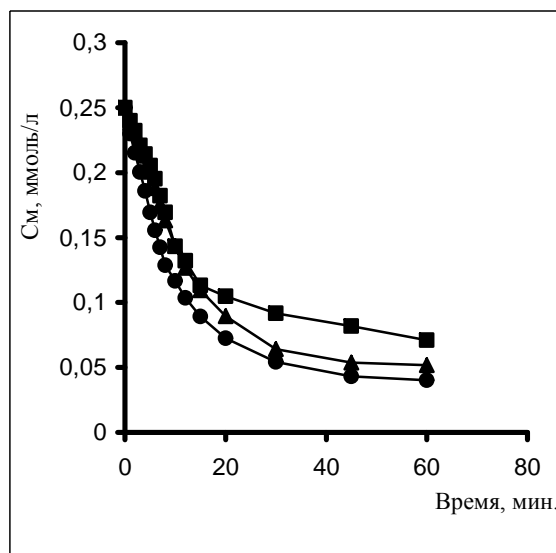


Рис. 2. Кинетические кривые разложения 2,6-ДНФ в растворах с различным содержанием H_2O_2 . $C(\text{FeSO}_4) = 0,25$ ммоль/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 4$ (■); 8 (●); 16 (▲) ммоль/л

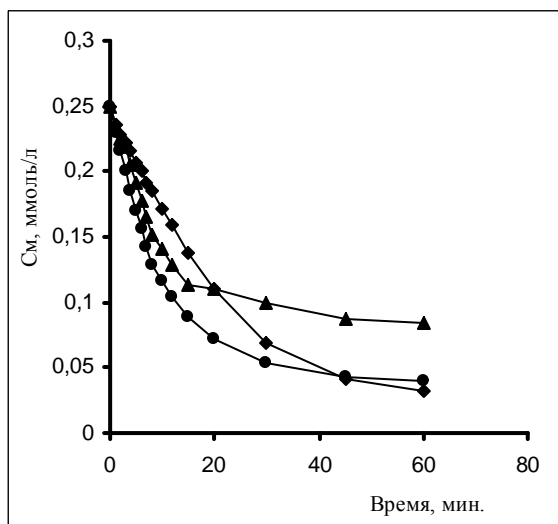


Рис. 3. Кинетические кривые разложения 2,4-ДНФ в растворах с различным содержанием FeSO_4 . $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 8$ ммоль/л; $C(\text{FeSO}_4) = 0,125$ (■); 0,25 (●); 0,375 (▲) ммоль/л

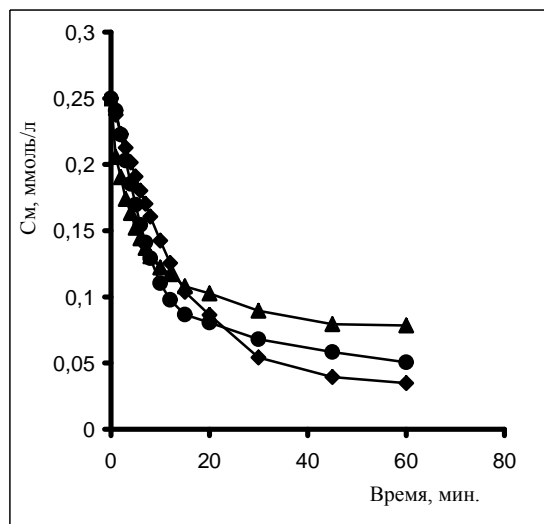


Рис. 4. Кинетические кривые разложения 2,6-ДНФ в растворах с различным содержанием FeSO_4 . $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 8$ ммоль/л; $C(\text{FeSO}_4) = 0,125$ (■); 0,25 (●); 0,5 (▲) ммоль/л

Установлено, что в водных растворах 2,4- и 2,6-динитрофенолы могут быть окислены при комнатной температуре и атмосферном давлении пероксидом водорода в присутствии ионов железа (II). Этот способ может быть рекомендован для деструкции и инактивации экотоллютантов на основе динитрофенолов любого происхождения.

Список литературы

1. Мельников Н.Н. Пестициды: Химия, технология, применение. – М.: Химия, 1987. –710 с.
2. Вейс Д. Свободно-радикальный механизм в реакциях перекиси водорода // Катализ: Исследование гомогенных процессов. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1957. – С.159-182.
3. Walling C. Mechanism of the ferric-ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates // Accounts of Chemical Research. – 1975. – № 8. – P. 125-131.
4. Lin S., Lin M.C., Horng G.L. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation // Water Research. – 1999. – V. 33, № 7. – P. 1735-1741.
5. Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C. Treatment of four biorefractory contaminants in soil using catalyzed hydrogen peroxide // Environmental Quality. – 1991. – V. 20, № 4. – P.832-838.
6. Sedlak D.L., Andren A.W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent // Environmental Science and Technology. – 1991. – V. 25, № 4. – P. 777-782.
7. Pignatello J.J. Dark and photoassisted Fe(III)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide // Environmental Science and Technology. – 1992. – V. 26, № 5. – P. 944-951.
8. Lin S.H., Lo C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater // Water Research. – 1997. – V. 31, № 8. – P. 2050-2056.
9. Kang W.K., Hwang K.Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process // Water Research. – 2000. – V. 34, № 10. – P. 2786-2790.
10. Сычев А.Я., Исак В.Г. Гомогенный катализ соединениями железа. – Кишинев: Штиинца, 1988. – 216 с.
11. De Laat J., Gallard H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling // Environmental Science and Technology. – 1999. – V. 33, № 16. – P. 2726-2732.

INACTIVATION OF PESTICIDES BASED ON DINITROPHENOLS

A.A. Solovyeva, O.E. Lebedeva

Belgorod State University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia
E-mail: solovyeva@bsu.edu.ru

Comparative study of advanced chemical oxidation of 2,4- and 2,6-dinitrophenols by Fenton reagent is described. Optimal conditions of the process – concentration ratio of hydrogen peroxide and iron sulfate, pH – have been determined.

Key words: inactivation, dinitrophenol, Fenton reagent, hydrogen peroxide.