

УДК 542.943-92:546.215:
:546.26

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА «СИБУНИТ» ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(2) ЖИДКОФАЗНОЕ ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2010 г. **О.П. Таран**¹,
Е.М. Полянская¹,
О.Л. Огородникова¹,
C. Descorme², **M. Besson**²,
В.Н. Пармон^{1,3}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

² Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon –
Université de Lyon

³ Новосибирский государственный университет

Введение

Окисление пероксидом водорода в водной фазе — быстро прогрессирующий метод очистки сточных вод от трудноокисляемых высокотоксичных органических веществ [1]. Применение катализаторов на основе пористых углеродных материалов для пероксидного окисления позволяет объединить преимущества сорбционной и окислительной очистки вод разработкой устройств периодического дейст-

вия, в которых обеспечивается концентрирование токсичных органических веществ за счет сорбции на поверхности углеродных материалов и их последующая периодическая минерализация методом пероксидного окисления. Однако единого представления о том, как именно углеродные материалы влияют на процессы окисления пероксидом водорода, нет.

Авторы [2, 3] считают, что активные угли активируют пероксид водорода подобно ионам железа в системе Фентона с выделением в жидкую фазу сильных окислителей — свободных гидроксильных радикалов. Обнаружено [4–6]: углеродные катализаторы ускоряют пероксидное окисление, катализируемое переходными металлами, что может быть объяснено концентрированием на поверхности углерода либо органического субстрата [7], либо переходного металла [8]. Согласно [9], сорбция некоторых органических субстратов (метилтретбутилового эфира, трихлорэтилена, 2,4,5-трихлорфенола) на поверхности активированного угля оказывает ингибирующий эффект на окисление субстратов пероксидом водорода, возможно, за счет того, что кислородсодержащие группы на поверхности углерода являются ловушками гидроксильных радикалов.

Таран О.П. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-75-63.
E-mail: opanap@catalysis.ru.

Полянская Е.М. – инженер там же. Тел.: (383) 330-75-63.
E-mail: polyane@catalysis.ru.

Огородникова О.Л. – инженер там же. Тел.: (383) 330-75-63.
E-mail: ogorod@catalysis.ru.

Деком К. – Ph.D., исследователь, CR 1 (Chargé de recherches – научный сотрудник) Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Франция). Тел.: (+33) 04-72-44-53-07.
E-mail: claude.descorme@ircelyon.univ-lyon1.fr.

Бессон М. – Ph.D., исследователь, руководитель группы «Вода и водоподготовка» Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Франция). Тел.: (+33) 04-72-44-53-58.
E-mail: michele.besson@ircelyon.univ-lyon1.fr.

Пармон В.Н. – докт. хим. наук, академик РАН, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-82-69.
E-mail: parmon@catalysis.ru.

Расходятся мнения и относительно роли в обсуждаемых процессах предварительного окисления углеродных материалов. В работах [10, 11] показано, что окисленные углеродные материалы по сравнению с исходными являются более эффективными катализаторами окислительной деструкции хлорфенолов, причем поверхностные кислородсодержащие группы, согласно предположению авторов, являются активными центрами в реакции пероксидного окисления. Напротив, в работе [2] обнаружено, что пероксидное окисление фенола идет более эффективно в присутствии активных углей, предварительно прогретых в токе азота, — это свидетельствует, что за каталитическую активность ответственны основные группы.

На примере пероксидного окисления модельных органических субстратов (фенол, этанол, муравьиная кислота) была систематически исследована каталитическая активность синтетических углеродных материалов разной природы (сибунита, каталитического волокнистого углерода, нанолучевого углерода, наноалмазов), содержащих минимальное количество примесей переходных металлов [12]. Обнаружено, что «чистые» углеродные материалы вне зависимости от своей молекулярной структуры и морфологии проявляют весьма низкую каталитическую активность как в разложении пероксида водорода, так и в пероксидном окислении всех перечисленных субстратов. Одновременно в присутствии гомогенных катализаторов — ионов Fe^{3+} графитоподобные материалы ускоряют деструкцию модельных субстратов, по-видимому, из-за своей способности передавать электроны от субстрата к окислителю через π -систему конденсированного углерода. Наноалмазы, напротив, ингибируют указанные реакции, как мы предполагаем, из-за высокой концентрации поверхностных кислородсодержащих групп, способных адсорбировать из раствора ионы Fe^{3+} , переводя их в неактивное состояние.

Цель данной работы — анализ влияния природы поверхностных кислородсодержащих функциональных групп углерода на его каталитическую активность в процессах жидкофазного пероксидного окисления органических субстратов.

В качестве модельного углеродного материала мы выбрали коммерческий синтетический мезопористый углеродный материал «Сибунит-4» (S4), окисленный разными методами и при разных условиях. Синтез и исследование физико-химических

характеристик полученных материалов описаны в [13]. В качестве модельного органического субстрата выбрана муравьиная кислота, которая является промежуточным продуктом окислительной деструкции большинства органических соединений [14]. При окислении муравьиной кислоты не образуется широкого набора промежуточных соединений, как это происходит при окислении, например, фенола, что затрудняет анализ результатов. Исследования [12] показали, что закономерности пероксидного окисления в присутствии углеродных катализаторов во многом одинаковы и для фенола, и для этанола, и для муравьиной кислоты. Каталитическая система оказавшаяся наиболее эффективной в окислении муравьиной кислоты была нами испытана и в окислительной деструкции этанола и фенола, которые являются типичными экотоксикантами.

Экспериментальная часть

В работе без предварительной очистки использовались реактивы: ЧДА (HCOOH , CH_3COOH и HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, KH_2PO_4 , NH_2OH , TiCl_4), ХЧ ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, о-фенантролинагидрохлорид), ОсЧ (H_2O_2 , для приготовления всех растворов применяли воду, очищенную в установке «Milli-Q» («Millipore», Франция).

Окисленные углеродные образцы готовили из материала «Сибунит-4» (S4) согласно [13] (см. таблицу). Суммарные удельные концентрации (в скобках, ммоль/г) кислотных групп на поверхности углеродных материалов, определенные методом кислотно-основного титрования: S4-N110 (0,77) > S4-C13,5 (0,65) > S4-N90 (0,58) > S4-C10,3 (0,42) > S4-O20 (0,36) > S4-H (0,22) > S4-H0,5 (0,19) > S4-01 (0,10) ~ S4 (0,10).

Разложение пероксида водорода и окисление органических субстратов в водном растворе проводили в предварительно отдутом аргоном 100 мл стеклянном реакторе при 30 °С, атмосферном давлении и постоянном перемешивании магнитной мешалкой (350—400 об/мин).

Ранее была проведена серия экспериментов по пероксидному окислению фенола в присутствии углеродного катализатора «Сибунит-4» с частицами в диапазоне размеров 0,041—0,5 мм при разных скоростях перемешивания. Эксперименты показали, что скорость реакции не зависит от размера частиц катализатора (по крайней мере, в выбранном диапазоне) и перемешивание со скоростью выше 350—400 об/мин не приводит к увеличению скорости ре-

Методы подготовки исследуемых образцов углеродных катализаторов, начальные скорости убыли субстрата (W_0) и удельная каталитическая активность (УКА) в каталитических реакциях, адсорбция ионов Fe^{3+} на катализаторах

Образцы катализаторов (в скобках – окислитель и др. условия их подготовки) ¹	W_0 , ммоль л ⁻¹ ч ⁻¹ / УКА, ммоль м ⁻² ч ⁻¹			Адсорбция ^{*1} Fe^{3+} , мг/г _{кат}
	Разложение H_2O_2	Окисление HCO_2H в отсутствие Fe^{3+}	Окисление HCO_2H в присутствии Fe^{3+}	
S4 (кипение в H_2O , 90 °C)	0,97 / 0,51	0,60 / 0,32	46,3 / 24,4	0,05
S4-01 (1 об. %. O_2 , 400 °C, 3 ч)	0,62 / 0,38	0,53 / 0,32	36,6 / 22,4	0,10
S4-020 (20 об. %. O_2 , 400 °C, H_2O , 4 ч)	– / –	0,29 / 0,17	30,4 / 17,5	0,68
S4-H0.5 (11 М H_2O_2 , 25 °C, 0,5 ч)	– / –	0,46 / 0,30	40,8 / 26,5	0,01
S4-H (11 М H_2O_2 , 25 °C, 48 ч)	0,54 / 0,30	0,41 / 0,23	31,5 / 17,6	0,06
S4-Cl0,3 (0,54 М NaOCl, 25 °C, 0,3 ч)	– / –	0,13 / 0,10	6,5 / 4,9	0,77
S4 -Cl3,5 (0,54 М NaOCl, 25 °C, 3,5 ч)	0,43 / 0,38	0,08 / 0,07	3,5 / 3,1	1,26
S4-N90 (4,3 М HNO_3 , 90 °C, 2 ч)	– / –	0,12 / 0,07	23,0 / 13,5	0,68
S4-N110 (6,5 М HNO_3 , 110 °C, 1 ч)	0,36 / 0,29	0,11 / 0,09	9,8 / 7,8	1,45
Без гетерогенного катализатора	59 ^{*2} / –	0,08 / –	12,5 ^{*3} / –	–

^{*1} Измеряли в присутствии муравьиной кислоты ($[Fe^{3+}] = 0,3$ мм, $[HCO_2H] = 0,1$ М).
^{*2} В присутствии $[Fe^{3+}] = 0,5$ мм.
^{*3} $[Fe^{3+}] = 0,3$ мм.

акции. Можно считать, что реакция окисления идет в кинетической области.

Порядок добавления реагентов для разных экспериментов был следующим. Реакцию разложения H_2O_2 начинали, помещая в реактор 50 мл 0,06-М раствора пероксида водорода, подкисленного HNO_3 до pH = 3, а затем, добавляя углеродный образец из расчета 5 г/л; при окислении органического субстрата к 50 мл раствора вначале добавляли углеродный образец (5 г/л) и перемешивали суспензию до установления адсорбционного равновесия (около 1 ч), затем добавляли H_2O_2 в требуемой концентрации. Использовали следующие исходные концентрации субстратов и окислителя: 0,1-М раствор муравьиной кислоты и 0,5-М раствор H_2O_2 (пятикратный избыток H_2O_2 по стехиометрии реакции глубокого окис-

ления HCO_2H), 0,01-М раствор этанола и 0,06-М H_2O_2 (1 : 1 по стехиометрии), 0,01-М раствор фенола и 0,7-М H_2O_2 (1 : 5 по стехиометрии).

В экспериментах с этанолом и фенолом начальный водородный показатель реакционной смеси доводили до pH = 3 азотной кислотой. В ряде экспериментов вместе с H_2O_2 добавляли раствор $Fe(NO_3)_3$. Концентрацию H_2O_2 в ходе реакции поддерживали постоянной с точностью ± 10 %. В ходе экспериментов отбирали пробы для анализа содержания субстрата и пероксида водорода. Реакцию в пробах в случае муравьиной кислоты и фенола останавливали, добавляя этанол (500 мкл — к 500 мкл пробы). Когда в качестве субстрата использовался этанол, пробы до анализа хранили во льду.

Исследование адсорбционной способности об-

разцов по отношению к ионам Fe^{3+} проводили при 30 °С в стеклянном реакторе объемом 100 мл при перемешивании (350—400 об/мин). В реактор помещали 50 мл 0,1-М раствора муравьиной кислоты, содержащей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в концентрации 0,3 мМ, и 0,25 г углеродного образца, выдерживали 36 ч при перемешивании, а затем анализировали содержание Fe^{3+} в растворе. Кинетику адсорбции железа исследовали подобным же образом, отбирая пробы на анализ через определенные интервалы времени в течение трех часов.

Концентрацию муравьиной кислоты и фенола определяли методом ВЭЖХ (хроматограф LC-20 Prominence, «Shimadzu», Япония) на колонке Synergi Hydro-RP 4 мкм, 250 мм × 4,6 мм («Phenomenex», США), УФ-детектор ($\lambda = 210$ нм). Элюент для муравьиной кислоты — 20 мМ KH_2PO_4 , pH = 2,90; в качестве внутреннего стандарта использовали 0,1 -М уксусную кислоту, элюент для фенола — 35 % AcCN , 65 % H_2O . Концентрацию этанола определяли методом ГХ («Кристалл 2000», Россия), используя колонку «Porapak T» (0,2×155 см), газ-носитель — Ar , ПИД детектор. Концентрацию пероксида водорода и ионов железа в растворах определяли спектрофотометрическим методом по реакциям с сульфатом титанила ($\lambda = 410$ нм) и о-фенантролином ($\lambda = 510$ нм), соответственно.

Результаты и их обсуждение

Кинетика разложения H_2O_2 в присутствии окисленных углеродных образцов. Для исследования каталитической активности в разложения пероксида водорода были отобраны пять приготовленных нами углеродных катализаторов, наиболее отличающихся по количеству кислородсодержащих групп на поверхности: S4-N110 (3,08 мкмоль/ м^2), S4-Cl3.5 (2,90 мкмоль/ м^2), S4-H, S4-O1, S4 (< 0,61 мкмоль/ м^2).

Для жидкофазного пероксидного окисления тестирование гетерогенных катализаторов в реакции разложения пероксида водорода — общепринятая процедура [2, 3, 10, 11]. Тем не менее, для углеродных материалов прямая зависимость их каталитической активности в реакциях окисления от активности в разложении пероксида водорода наблюдается не всегда. Так, при изучении каталитических свойств восстановленного при разных температурах (300, 500, 700 и 800 °С) активированного угля в разложении пероксида водорода и пероксидном окислении текстильного красителя Drimaren Red. обнаружено,

что уменьшение концентрации кислотных групп на поверхности материала и одновременно увеличение числа основных центров приводит к возрастанию скоростей разложения H_2O_2 и, как следствие, обесцвечиванию красителя [2].

Авторами данной работы предложена схема разложения H_2O_2 в ходе которого на поверхности углеродного материала не только выделяется кислород, но и образуются гидроксильные радикалы, определяющие каталитическую активность системы в отношении органических субстратов [2, 3]. Напротив, согласно [10, 11], было обнаружено, что для гранулированного активированного угля, предварительно окисленного H_2O_2 (1 г образца/10 мл 9,8-М H_2O_2 при комнатной температуре) или HNO_3 (1 г образца/10 мл 13,9-М HNO_3 при 80 °С) в течение 24 ч, каталитическая активность в разложении пероксида водорода и в окислении хлорфенолов H_2O_2 связаны антибатно.

На рис. 1 представлены кинетические кривые разложения пероксида водорода в присутствии синтезированных окисленных углеродных образцов. Видно, что кинетика распада соответствует первому порядку относительно концентрации H_2O_2 [2, 15]. При этом активность углеродных катализаторов, определяемая по начальной скорости убыли субстрата (см. таблицу), уменьшается с увеличением удельного содержания поверхностных кислотных групп в ряду: S4 ~ S4-O1 ~ S4-H > S4-Cl3,5 > S4-N110, что согласуется с [2, 10, 11, 15]. Удельная каталитическая активность (УКА) образцов была

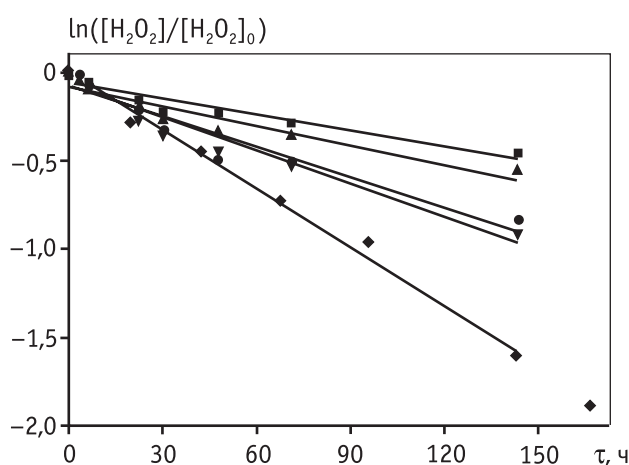


Рис. 1. Кинетические кривые разложения пероксида водорода в присутствии углеродного катализатора (5 г/л): S4-N110 (■), S4-Cl3,5 (▲), S4-O1 (▼), S4-H (●), S4 (◆). Исходные условия: 0,06 М H_2O_2 , pH = 3, $t = 30$ °С

получена при пересчете начальной скорости разложения H_2O_2 на площадь поверхности катализатора (см. таблицу). Неокисленный S4 оказался наиболее каталитически активным.

Каталитическая активность окисленных углеродных образцов в пероксидном окислении муравьиной кислоты в отсутствие Fe^{3+} . В таблице приведены начальные скорости (W_0) каталитического окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода без гетерогенных катализаторов, в присутствии исходного сибунита и приготовленных нами окисленных образцов, а также удельные каталитические активности для гетерогенных катализаторов. Начальные скорости рассчитывали, аппроксимируя линейной функцией зависимость изменения концентрации муравьиной кислоты от времени в течение первого часа. Образцы, содержащие наибольшее количество поверхностных кислородсодержащих групп (S4-N110 < S4-C13,5 < S4-N90 < S4-C10,3), оказались практически неактивны в окислении модельного субстрата. Кинетика убыли муравьиной кислоты в присутствии указанных образцов так же, как и в отсутствие катализатора, соответствует нулевому порядку относительно концентрации субстрата окисления (рис. 2). В присутствии остальных катализаторов (S4, S4-O1, S4-O20, S4-H0,5, S4-H), которые увеличивают скорость реакции по сравнению с холостым опытом в пять-семь раз, кинетика убыли HCO_2H соответствовала первому порядку относи-

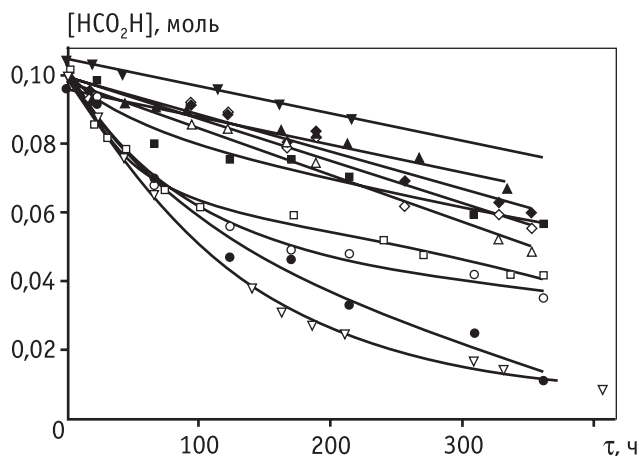


Рис. 2. Кинетические кривые окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода в присутствии углеродного катализатора (5 г/л): S4-N110 (◆), S4-N90 (◇), S4-C13,5 (▲), S4-C10,3 (△), S4-O20 (■), S4-O1 (□), S4-H (●), S4-H0,5 (○), S4 (▽), в отсутствие углеродных материалов (▼). Исходные условия: 0,1-М HCO_2H , 0,5-М H_2O_2 , pH = 2,3, $t = 30^\circ\text{C}$

тельно концентрации субстрата окисления, что может свидетельствовать о смене механизма реакции.

Поскольку в результате окисления сибунита изменяется не только количество функциональных групп на поверхности, но удельная площадь поверхности материала [10, 16], мы попытались установить наличие корреляции между активностью углеродных катализаторов и упомянутыми параметрами (рис. 3). Заметной корреляции между начальной скоростью реакции и удельной площадью поверхности окисленных образцов не обнаружено; УКА для образцов, проявивших заметную каталитическую активность, уменьшается в том же ряду, что и W_0 (S4 > S4-O1 > S4-O20 > S4-H0,5 > S4-H), тогда как корреляция W_0 с общей концентрацией поверхностных кислородсодержащих групп очевидна (рис. 3, а). При этом зависимости W_0 от количества поверхностных групп, различающихся по природе, неодинаковы (рис. 3, б): начальная скорость W_0 (и УКА) явным

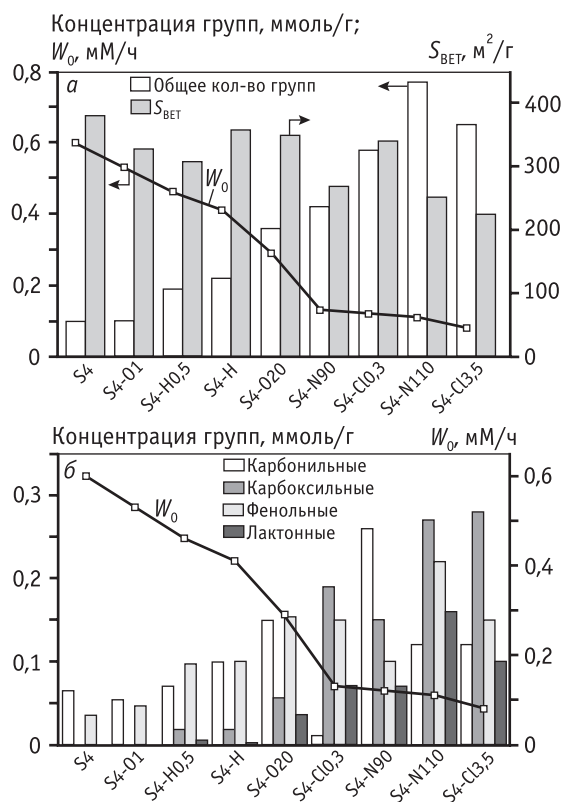


Рис. 3. Зависимости W_0 – начальной скорости реакции окисления муравьиной кислоты в присутствии углеродных катализаторов от S_{BET} – удельной площади поверхности углеродных образцов и суммарной концентрации поверхностных кислотных групп (а) от концентрации карбоксильных, карбонильных, фенольных и лактонных групп (б). Условия – см. рис. 2

образом уменьшаются с увеличением количества карбоксильных и лактонных групп; по-видимому, сходная корреляция имеет место и для фенольных групп. Корреляция с количеством карбонильных групп не обнаруживается.

Влияние окисленных углеродных образцов на пероксидное окисление муравьиной кислоты в присутствии $0,3 \text{ мМ Fe}^{3+}$. Кинетика окисления муравьиной кислоты была изучена в присутствии углеродных образцов в концентрации 5 г/л и, одновременно, $0,3 \text{ мМ}$ ионов Fe^{3+} и сопоставлена с ходом гомогенного процесса, катализируемого только ионами Fe^{3+} (см. таблицу и рис. 4). Сопоставление показывает, что, во-первых, наличие любого из изученных образцов в начальный период ($\sim 0,5\text{--}1 \text{ ч}$) приводит к ускорению убыли концентрации органического субстрата по сравнению с гомогенным процессом. Кроме того, в присутствии образцов S4-N110, S4-C13,5 и S4-C10,3 после $\sim 1 \text{ ч}$ скорость реакции окисления муравьиной кислоты становится в несколько раз ниже скорости реакции в гомогенном процессе, а затем окисление практически останавливается. В присутствии образцов S4-N90 и S4-O20 реакция замедляется по истечении 3 ч , а затем тоже останавливается. На катализаторах S4, S4-O1, S4-H0,5 и S4-H реакция окисления муравьиной кислоты идет в соответствии с кинетикой нулевого порядка относительно концентрации кислоты в течение всего времени наблюдения.

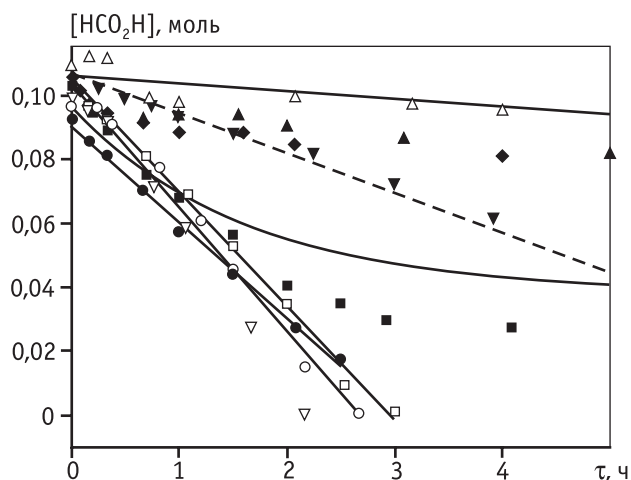


Рис. 4. Кинетические кривые жидкофазного окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода в присутствии углеродного катализатора (5 г/л) и Fe^{3+} : S4-N110 (◆), S4-N90 (◇), S4-C13,5 (▲), S4-C10,3 (△), S4-O20 (■), S4-O1 (□), S4-H (●), S4-H0,5 (○), S4 (▽), в присутствии гомогенного раствора Fe^{3+} без углеродного катализатора (▼). Исходные условия: $0,1\text{-М HCO}_2\text{H}$, $0,5\text{-М H}_2\text{O}_2$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,3 \text{ мМ}$, $\text{pH} = 2,3$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

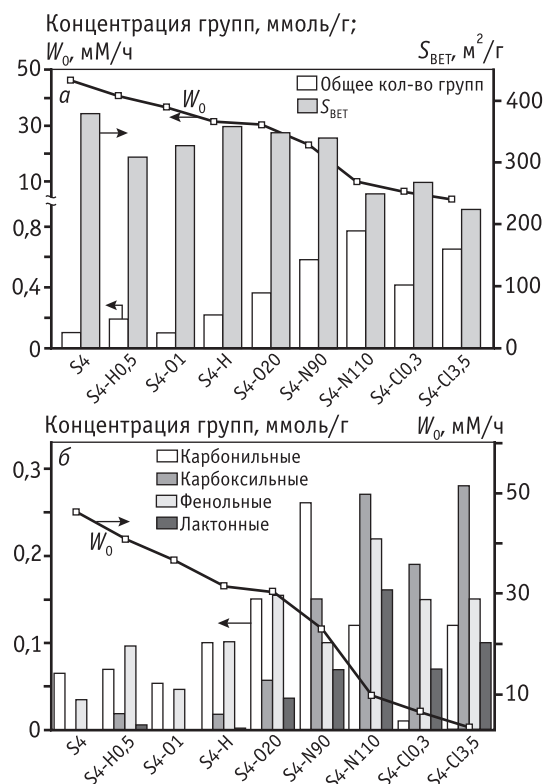


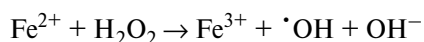
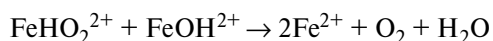
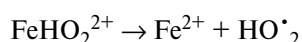
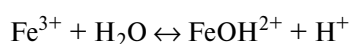
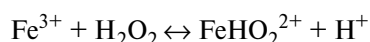
Рис. 5. Зависимость начальной скорости реакции окисления муравьиной кислоты в присутствии углеродного катализатора (5 г/л) и $[\text{Fe}^{3+}] = 0,3 \text{ мМ}$ от удельной площади поверхности углеродных образцов и общей концентрации поверхностных кислотных групп (а), от концентрации карбоксильных, карбонильных, фенольных и лактонных групп (б). Условия – см. рис. 4

На рис. 5 приведены начальная скорость реакции окисления W_0 , удельная площадь поверхности образцов ($S_{\text{ВЕТ}}$) и концентрации функциональных групп на их поверхности. Начальная скорость реакции уменьшается с уменьшением площади поверхности, хотя корреляция и не очевидна. Ряд уменьшения УКА: $\text{S4} > \text{S4-H0,5} > \text{S4-O1} > \text{S4-H} > \text{S4-O20} > \text{S4-N90} > \text{S4-N110} > \text{S4-C10,3} > \text{S4-C13,5}$, практически совпадает с рядом уменьшения начальной скорости реакции: $\text{S4-H0,5} > \text{S4} > \text{S4-O1} > \text{S4-H} > \text{S4-O20} > \text{S4-N90} > \text{S4-N110} > \text{S4-C10,3} > \text{S4-C13,5}$. Антибатная корреляция начальной скорости наблюдается с общей концентрацией кислотных групп.

Отметим, что образцы, имеющие на поверхности более высокую концентрацию кислородсодержащих групп, обладают и меньшей поверхностью. Однако полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что именно увеличение количества поверхностных оксигенатов вносит больший вклад в уменьше-

ние каталитической активности окисленного сибунита. Прослеживается зависимость от природы функциональных групп. Как и для окисления в отсутствие ионов железа, наиболее явной является антибатная корреляция между начальной скоростью и концентрацией карбоксильных и лактонных групп. Заметной зависимости скорости окисления муравьиной кислоты от количества карбонильных групп не наблюдается.

Полученные результаты могут быть объяснены с привлечением данных о механизмах разложения пероксида водорода и окисления органических субстратов реагентами Фентона ($\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$) и Раффа ($\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2$) [17, 18]. Общеизвестно, что акваионы железа Fe^{3+} катализируют распад пероксида водорода по механизму, включающему стадии генерирования свободных кислородсодержащих радикалов:



Именно образование реакционноспособных свободных гидроксильных радикалов $\text{OH}^{\bullet}$ обеспечивает высокую активность реагентов Фентона и Раффа и в процессах окисления органических субстратов.

Присутствующий в реакционном растворе высокодисперсный углеродный материал является хорошим адсорбентом находящихся в растворе как исходных (ионы железа, окислитель и окисляемый субстрат), так и промежуточных (свободные радикалы, продукты промежуточного окисления субстрата) веществ. Взаимодействие адсорбатов с поверхностью углеродного материала зависит, в том числе, и от природы поверхности функциональных групп. При этом, как отмечалось, присутствующие на поверхности окисленных углеродных образцов функциональные группы могут выступать как ловушки свободных радикалов, т.е. окисляющего агента (радикала $\text{OH}^{\bullet}$). Несомненно, это должно снижать скорость свободнорадикального окисления субстрата.

Суммарное количество вносимых в реакционный раствор кислородсодержащих групп может быть оценено из данных кислотно-основного титрования углеродных образцов. Для наиболее окисленного образца S4-N110 концентрация внесенных

оксигенатов составляет 3,85 мМ, и незначительна по сравнению с концентрацией муравьиной кислоты (0,1 М). Другой возможной причиной ингибирующего эффекта поверхностных кислородсодержащих групп может оказаться адсорбция на них акваионов железа, необходимых для образования окислительного агента ($\text{OH}^{\bullet}$) из пероксида водорода.

В таблице приведены данные об адсорбционной способности окисленных углеродных образцов по отношению к ионам железа в условиях, близких к условиям реакции ($[\text{Fe}^{3+}] = 0,3$ мМ в присутствии 0,1 М муравьиной кислоты). Действительно, число сорбируемых из раствора ионов железа коррелирует с ингибирующей способностью исследованных образцов в реакции окисления муравьиной кислоты (по отношению к активности гомогенных акваионов железа). Более того, исследование кинетики адсорбции ионов Fe^{3+} образцом S4-C13,5 показало, что адсорбционное равновесие между ионами железа в растворе и на поверхности углеродного материала устанавливается за то же время (0,5–1 ч), что и длительность «быстрой» стадии окисления муравьиной кислоты в присутствии окисленного углеродного материала (см. рис. 4),

Таким образом, корреляция ингибирующей активности образцов окисленного сибунита с количеством поверхностных групп разной природы может быть следствием обмена протонов поверхностных кислородсодержащих групп, преимущественно карбоксильных и лактонных (раскрытие цикла возможно в ходе реакции) на катионы железа. При этом концентрация активных гомогенных акваионов железа уменьшается, уменьшается скорость образования гидроксильных радикалов и, как следствие, прекращается реакция окисления органического субстрата (рис. 6). Менее вероятен обмен катионов железа с протонами фенольных групп, для которых $pK_a \sim 10$, т.е. при pH реакционной среды 2,3–3,5 практически все группы протонированы. Обмен ионов железа с карбонильными группами не возможен вообще, поскольку такие группы являются основными.

Действительно, для образцов S4, S4-O1, S4-H0,5 и S4-H, в присутствии которых наблюдается ускорение окисления муравьиной кислоты, концентрации карбоксильных и лактонных групп, внесенных в реакционную среду, составили 0, 0; 0,15 и 0,1 мМ (оценено по данным кислотно-основного титрования), соответственно, что существенно ниже концентрации нитрата железа (0,3 мМ), использованной для

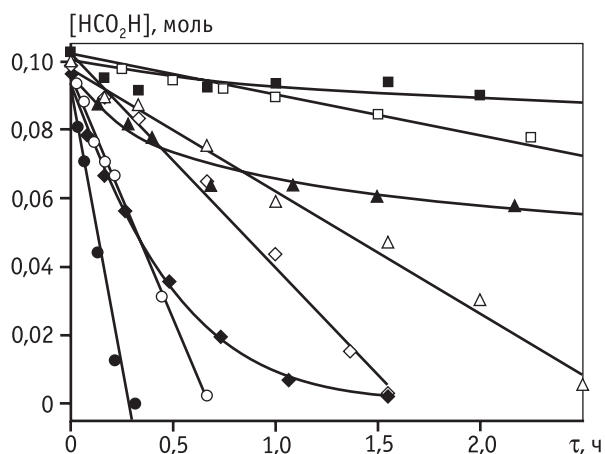


Рис. 6. Кинетические кривые жидкофазного окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода в присутствии углеродного катализатора (5 г/л) S4-Cl3,5 и Fe^{3+} : $[\text{Fe}^{3+}] = 0,3 \text{ мМ}$ (■, □), $[\text{Fe}^{3+}] = 0,6 \text{ мМ}$ (▲, △), $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ мМ}$ (◆, ◇), $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ мМ}$ (●, ○). Сплошные кривые – углеродный образец + Fe^{3+} , штриховые – гомогенная реакция. Исходные условия: 0,1-М HCO_2H , 0,5-М H_2O_2 , pH = 2,3, $t = 30^\circ\text{C}$

экспериментов с окислением муравьиной кислоты пероксидом водорода в присутствии ионов железа и углеродных образцов. S4-O20 и S4-N90 вносят в 0,5- и 1,1-мМ растворы карбоксильных и лактонных групп. Количество карбоксильных и лактонных групп, вносимых образцами, которые полностью ингибируют реакцию окисления, существенно превышает количество введенных в систему ионов железа; образцы S4-Cl0,3, S4-Cl3,5 и S4-N110, действительно, вносят по 1,3; 1,9 и 2,25 мМ карбоксильных и лактонных групп соответственно.

Для проверки высказанной гипотезы о причине ингибирования реакции высокоокисленными углеродными материалами нами была изучена кинетика окисления муравьиной кислоты в присутствии S4-Cl3,5 и, одновременно, ионов Fe^{3+} в концентрациях 0,3–2 мМ при сопоставлении с кинетикой гомогенной реакции, катализируемой ионами Fe^{3+} в тех же концентрациях (рис. 6). Образец S4-Cl3,5 характеризуется наибольшей концентрацией карбоксильных и лактонных групп на поверхности (0,28 ммоль/г и 0,10 ммоль/г, соответственно). Суммарная концентрация кислотных групп, вносимых в реакционную среду этим образцом, составляет 1,9 мМ. При концентрациях ионов железа 0,3; 0,6 и 1 мМ реакция вначале идет быстрее гомогенной реакции. Однако через ~0,5 ч после начала окисления наблюдается торможение реакции, причем для первых двух концентраций ионов железа реакция становится су-

щественно медленнее гомогенной и останавливается. При концентрации ионов железа 2 мМ, превышающей вносимую с углеродным образцом концентрацию кислотных групп, реакция проходит менее чем за час с кинетикой нулевого порядка относительно концентрации органического субстрата; это примерно в 2,5 раза быстрее соответствующего гомогенного процесса.

Напомним, что в исходный период, до установления адсорбционного равновесия с ионами железа все образцы сибунита ускоряют реакцию окисления. Это можно объяснить хорошей электронной проводимостью π - π -системы графита и способностью углеродных материалов адсорбировать органические соединения типа кислот, фенолов и их производных, концентрируя их на поверхности. Можно полагать, что реакция окисления органического субстрата гидроксидным радикалом происходит на поверхности углеродного образца, так как адсорбционная способность «Сибунита 4» по отношению к муравьиной кислоте весьма заметна (0,17 ммоль/г). При этом частица углерода может играть роль микроэлектрода, передавая электрон от субстрата к одноэлектронному окислителю, т.е. $\cdot\text{OH}$ радикалу. В этом случае электропроводность углеродного материала является ключевым фактором ускорения относительно гомогенной реакции, катализируемой только акваионами железа, реакции окисления органических субстратов в присутствии углеродных образцов и ионов железа. Подобные явления описаны для многих окислительно-восстановительных реакций (например, взаимодействие ионов Fe^{3+} с I^- , SO_3^{2-} и H_2 , окисление $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ и $(\text{CO}_2\text{H})_2$ молекулярным кислородом и т.д.) [19, 20]. Большая поверхность углеродного материала при таком механизме реакции должна увеличивать сорбцию органического субстрата на поверхности и, следовательно, способствовать увеличению скорости реакции.

Окисление этанола и фенола в присутствии неокисленного сибунита и ионов Fe^{3+} . В результате исследований проведенных с использованием муравьиной кислоты в качестве модельного субстрата нами были сделаны следующие важные выводы: каталитическая система Fe^{3+} -углерод более эффективна, чем классическая система типа Фентона; наиболее активный углеродный катализатор должен обладать наибольшей площадью поверхности и наименьшей концентрацией кислородсодержащих поверхностных групп, что опровергает данные о высокой собст-

венной активности окисленных углеродных катализаторов [10, 11].

Поэтому для испытаний в пероксидном окислении таких типичных экотоксикантов как этанол и фенол была выбрана каталитическая система: Fe^{3+} — исходный углеродный материал «Сибунит -4».

На рис. 7, а представлены кинетические кривые пероксидного окисления этанола в присутствии 0,5 мМ Fe^{3+} и S4 в сравнении с кинетическими кривыми для гомогенной системы типа Фентона. Как и в экспериментах с HCO_2H каталитическая система, содержащая углеродный катализатор и ионы железа в концентрации, заведомо превышающей адсорбционную способность углеродного катализатора, оказалась существенно эффективнее ($W_0 = 33,4 \text{ ммоль л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), чем классическая система типа Фентона ($W_0 = 4,8 \text{ ммоль л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$). Подчеркнем, что этанол известен как ингибитор свободно-радикальных реакций, и часто используется, как и в нашей работе, для остановки таких реакций. Использо-

вание предложенной каталитической системы на практике позволит эффективно достигать высокой степени очистки вод от этанола и родственных ему соединений при экономии окислителя.

Результаты тестирования выбранной каталитической системы в окислении фенола пероксидом водорода в сравнении с гомогенной каталитической системой приведены на рис. 7, б. В системе типа Фентона на кинетических кривых наблюдается индукционный период, характерный для свободно радикальных реакций, за которым следует быстрая реакция. В присутствии углеродного катализатора и ионов железа индукционного периода на кинетических кривых не наблюдается и на начальном этапе гетерогенная система, содержащая углеродный катализатор, эффективнее гомогенной. Однако степень конверсии фенола не достигает 100 %, и реакция останавливается при степенях конверсии около 20 % как в гомогенной системе, так и в гетерогенной. По-видимому, это происходит в результате связывания активных ионов железа, находящихся в растворе и, как следствие, выведения их из реакции продуктами окисления фенола, являющимися сильными комплексообразователями, например, щавелевой кислотой. Поэтому наши дальнейшие усилия будут направлены на совершенствование предложенной системы для повышения ее стабильности подбором оптимальных условий окислительного процесса и разработки нанесенных гетерогенных катализаторов Fe/C. Подобные системы, как показано в [21], эффективны и стабильны в глубоком жидкофазном окислении кислородом воздуха.

Заключение

Исследование каталитической активности «чистых» от примесей переходных металлов образцов «Сибунита-4», как исходного, так и предварительно окисленного разными окислителями (азотной кислотой, гипохлоритом натрия, пероксидом водорода и кислородом) и в разных условиях, свидетельствует, что данные углеродные образцы активны в разложении пероксида водорода и в окислении пероксидом водорода модельного органического субстрата—муравьиной кислоты. Тем не менее, скорость этих процессов в присутствии «чистых» углеродных образцов существенно ниже, чем при наличии даже очень небольших концентраций гомогенных акваионов железа. При этом наблюдается заметная корреля-

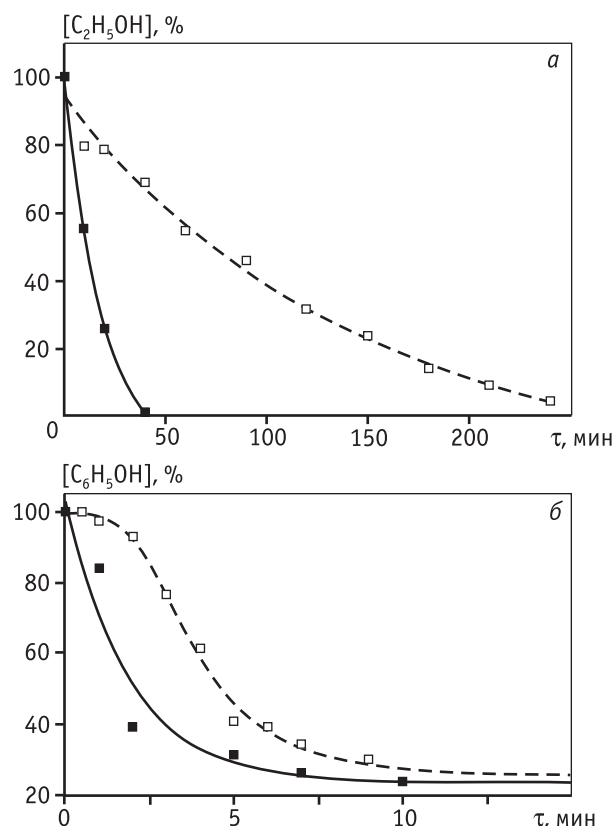


Рис. 7. Кинетические кривые пероксидного окисления этанола (а) и фенола (б) в присутствии углеродного катализатора (5 г/л) S4 и $[\text{Fe}^{3+}]$ (■), только $[\text{Fe}^{3+}]$ (□). Исходные условия: [субстрат] = 0,01 М, pH = 3, $t = 30^\circ\text{C}$; а – 0,06 М H_2O_2 , $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ мМ}$; б – 0,7 М H_2O_2 , $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ мМ}$

ция уменьшения каталитической активности углеродного катализатора и увеличения количества карбоксильных и лактонных групп на поверхности окисленного материала.

В присутствии ионов Fe^{3+} углеродные образцы, в зависимости от соотношения числа поверхностных карбоксильных и лактонных групп и ионов Fe^{3+} в реакционном растворе, могут либо ускорять, либо, напротив, ингибировать реакцию окисления органического субстрата. Неокисленный и слабо окисленный «Сибунит-4» ускоряет окисление в несколько раз. Образцы, окисленные азотной кислотой и гипохлоритом натрия ингибируют реакцию, когда общее количество кислотных (карбоксильных и лактонных) групп на поверхности превышает суммарную концентрацию ионов железа в системе.

Наблюдаемое ускорение мы объясняем способностью графитоподобной поверхности сибунита содействовать переносу электронов от адсорбированного окисляемого субстрата к окисляющему агенту ($\text{OH}^\bullet$ -радикалу), что согласуется с положительным влиянием общей поверхности углеродного образца на скорость процесса. Ингибирующее действие сильно окисленных углеродных образцов может объясняться адсорбцией ионов Fe^{3+} из раствора и, как следствие, деактивацией гомогенного катализатора.

Тестирование наиболее эффективной из исследованных системы Fe^{3+} — неокисленный «Сибунит-4» в реакциях окисления таких типичных экотоксикантов как этанол и фенол продемонстрировало более высокую ее эффективность по сравнению с гомогенной системой Фентона. Однако в случае окисления фенола стабильность предложенной системы, как и гомогенной, оказалась недостаточна. Предложенная каталитическая система может успешно применяться для глубокого окисления органических экотоксикантов алифатической природы в водных растворах. Однако требуются дальнейшие исследования для увеличения ее стабильности в случае окисления ароматических соединений.

Финансовая поддержка исследований осуществлялась Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты 05-03-22004, 06-03-32969 и 09-03-93114), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» и «Российско-Французской лабораторией по катализу».

Е.М. Полянская выражает отдельную благодарность посольству Франции в России за аспирантскую стипендию.

Литература

1. Gogate P.R., Pandit A.B. // *Advances in Environmental Research*. 2004. Vol. 8. № 3-4. P. 501.
2. Oliveira L.C.A., Silva C.N., Yoshida M.I., Lago R.M. // *Carbon*. 2004. Vol. 42. № 11. P. 2279.
3. Rey A., Faraldos M. et al. // *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47. P. 8166.
4. Lücking F., Köser H., Jank M., Ritter A. // *Water Research*. 1998. Vol. 32. № 9. P. 260.
5. Zazo J.A., Casas J.A. et al. // *Applied Catalysis B: Environment*. 2006. Vol. 65. № 3-4. P. 261.
6. Rey A., Faraldos M., et al. // *Applied Catalysis B: Environment*. 2009. Vol. 86. № 1-2. P. 69.
7. Ramirez J.H., Maldonado-Hydar F.J. et al. // *Applied Catalysis B: Environment*. 2007. Vol. 75. № 3-4. P. 312.
8. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981.
9. Georgi A., Kopinke F.D. // *Applied Catalysis B: Environment*. 2005. Vol. 58. № 1-2. P. 9.
10. Huang H.-H., Lu M.-Ch., Chen J.-N., Lee Ch.-T. // *Chemosphere*. 2003. Vol. 51. № 9. P. 935.
11. Huang H.-H., Lu M.-C., Chen J.-N., Lee C.-T. // *Journal of Environmental Science and Health. Part A*. 2003. Vol. 38. № 7. P. 1233.
12. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O., Kuznetsov V., Parmon V., Besson M., Descorme C. // *Applied Catalysis A: Gen*. 2010. Vol. 387. № 1-2. P. 55.
13. Таран О.П., Полянская Е.М., Descorme C., Besson M., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2010. № 6. С. 48.
14. Perathoner S., Centi G. // *Topics of Catalysis*. 2005. Vol. 33. № 1-4. P. 207.
15. Khalil L.B., Girdis B.S., Tawfik T.A.M. // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2001. Vol. 76. № 11. P. 1132.
16. Moreno-Castilla C., Ferro-Garcia M.A. et al. // *Langmuir*. 1995. Vol. 11. № 11. P. 4386.
17. Сычев А.Я., Исаак В.Г. Гомогенный катализ соединениями железа. Кишинев: Штиинца, 1988.
18. Сычев А.Я., Исаак В.Г. // *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 12. С. 1183.
19. Austin J.M., Groenewald T., Spiro M. // *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*. 1980. Vol. 6. P. 854.
20. Goeringer S., de Tacconi N.R. et al. // *Carbon*. 2001. Vol. 39. № 4. P. 515.
21. Soria-Sánchez M., Maroto-Valiente A., Álvarez-Rodríguez J., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 2095.