

УДК 556.114

К.К. Кишибаев¹, К.С. Ерохин², О.Е. Лебедева², О.И. Пономаренко¹, М.К. Кишибаева¹

Гетерогенное каталитическое окисление стойких органических загрязнителей воды

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан²Белгородский Государственный Национальный исследовательский Университет, Россия г. Белгород

Аннотация. В работе представлены результаты окислительной деструкции красителя индигокармина пероксидом водорода в присутствии гетерогенных источников железа. В качестве источников железа были использованы синтетические магнийжелезосиликаты и железосиликаты с различным процентным содержанием железа. За процессом окисления следили путем измерения оптической плотности раствора. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре – *specord – 50*. Показано, что эффективность окислительной деструкции зависит от содержания железа в твердом источнике. Гетерогенное каталитическое окисление, является экологически чистым способом очистки сточных вод, которая не требует дополнительной очистки по сравнению с гомогенным каталитическим окислением.

Ключевые слова: пероксид водорода (С=0,4 М), краситель индигокармин, магнийжелезосиликаты, железосиликаты.

Многочисленные органические соединения антропогенного происхождения загрязняют подземные и поверхностные воды. Снижение качества водных ресурсов является серьезной экологической проблемой, и простой, безопасный и экономически оправданный процесс очистки воды от отходов представляет значительный интерес.

Круг методов, применяемых для очистки сточных вод, достаточно широк: жидкофазное окисление с применением твердых катализаторов или некаталитическое [1-4], биологическое окисление, адсорбция и сверхкритическое окисление [5, 6]. Среди этих методов каталитическое окисление имеет наибольший потенциал для практического применения, так как оно позволяет избежать проблемы регенерации адсорбента, эффективно при относительно невысоких температурах и давлениях [7-8].

Окислительная деструкция органических загрязнителей в настоящее время рассматривается как альтернатива их биодегградации, особенно в случаях, когда биодегградация протекает медленно и неглубоко. К окислителям предъявляют жесткие требования: важно, чтобы ни сам окислитель, ни продукты окислительной деструкции, ни возможные интермедиаты процессов окисле-

ния не были более токсичны и более устойчивы к деградации, чем исходные соединения. В этом отношении пероксид водорода является одним из наиболее перспективных окислителей. Однако его собственный окислительно-восстановительный потенциал невелик, поэтому возникает необходимость генерации из пероксида радикальных частиц, обладающих намного более высокой окислительной способностью. В частности, известно, что образованию свободных радикалов из пероксида водорода способствует введение в систему ионов железа [9].

Ранее были предприняты успешные попытки окислительной деструкции динитрофенолов [9], этоксилаовалкилфенолов [10], некоторых лекарственных средств [11]. В настоящей работе ставилась задача подбора твердофазных железосодержащих компонентов окислительной системы, не загрязняющих воду ионами железа и пригодных для многократного использования. При выборе твердых источников железа опирались на результаты предыдущих исследований по возможности использования железосиликатов в данном процессе [12]. В качестве твердых источников железа были использованы синтетические магнийжелезосиликаты и железосиликаты с различным содержанием железа.

Материалы и методы исследований

Исходные вещества и реагенты.

В работе использовался водный раствор пероксида водорода ($C=0,4$ М), краситель индигокармин, а также магнийжелезосиликаты и желе-

зосиликаты с различным содержанием железа. Железосиликаты и магнийжелезосиликаты синтезировали методом соосаждения компонентов из раствора при совместном гидролизе спиртового раствора тетраэтоксисилана и водного раствора соли железа либо солей железа и магния.

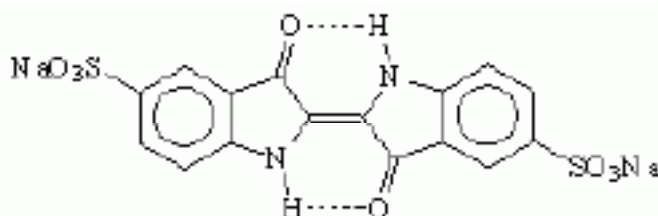


Рис. 1. Структурная формула индигокармина

Методика окислительной деструкции индигокармина.

Во всех экспериментах изучали протекание каталитического окисления индигокармина в водном растворе при комнатной температуре. В 50 мл исследуемого раствора индигокармина концентрации 0,107 ммоль/л добавляли рассчитанные количества раствора пероксида водорода и 0,1 г железосиликата либо магнийжелезосиликата.

За ходом процесса следили с помощью измерения оптической плотности раствора. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре SPECORD 50 при длине волны 611 нм. Раствор индигокармина окрашен в темно-синий цвет, а в результате полной деструкции раствор индигокармина обесцвечивается.

Параллельно в аналогичных условиях изучали адсорбцию индигокармина на тех же образцах железосиликатов и магнийжелезосиликатов. Эксперимент полностью соответствовал описанному выше, однако пероксид водорода в этих случаях в раствор не вводился.

Результаты исследований и их обсуждение

Основные требования к подбору железосодержащих материалов были сформулированы нами следующим образом:

– способность к инициированию процессов радикального распада пероксида водорода по типу реактива Фентона;

– протекание окислительно-деструктивных процессов при комнатной температуре;

– минимальная сорбционная способность по отношению к субстрату;

– отсутствие каталитических свойств для превращения субстрата в иные продукты, кроме продуктов полного окисления.

Были приготовлены две серии образцов с различным содержанием железа: магнийжелезосиликаты и железосиликаты. Поскольку двухвалентное железо малоустойчиво и при различных термических обработках переходит в железо (III), изначально ставилась задача приготовить твердые образцы только на основе соединений трехвалентного железа.

Кинетические кривые окисления индигокармина и его сорбции на железосиликатах приведены на рис. 2, соответствующие результаты для серии магнийжелезосиликатов – на рис. 3.

Анализ полученных результатов показывает, что вклад сорбции в снижение концентрации индигокармина в растворе незначителен. Основной вклад вносит окислительно-деструктивное превращение.

Существенно, что в процессе окислительной деструкции ионы железа из твердой фазы в раствор не переходят. Это было подтверждено качественной реакцией на ионы железа. Следовательно, протекает гетерогенный распад пероксида водорода по типу реакции Фентона. Наиболее вероятно, механизм окислительной деструкции также является радикальным.

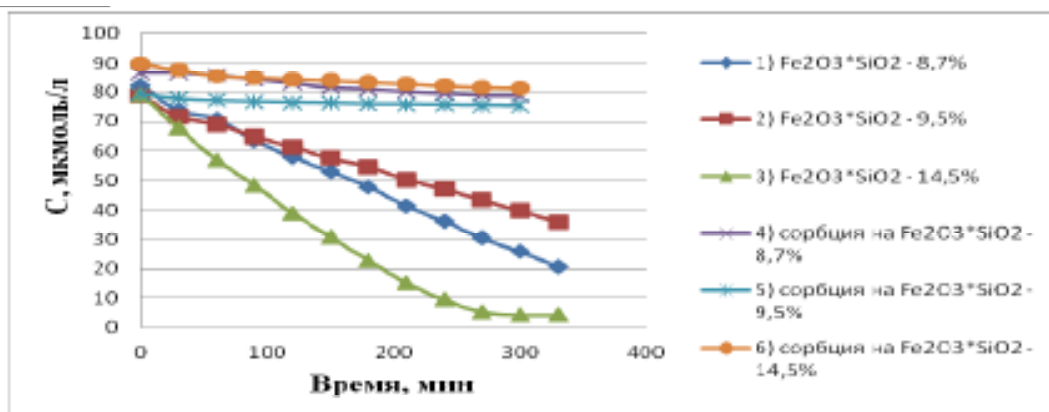


Рис. 2. Кинетические кривые окисления индигокармина в присутствии пероксида водорода и твердых железосиликатов. $[H_2O_2]=0,016$ моль/л. 1- $Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (8,7%); 2 – $Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (9,5%); 3 – $Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (14,5%); 4 – Сорбция на $Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (8,7%); 5 – Сорбция на $Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (9,5%); 6 – Сорбция на $Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (14,5%)

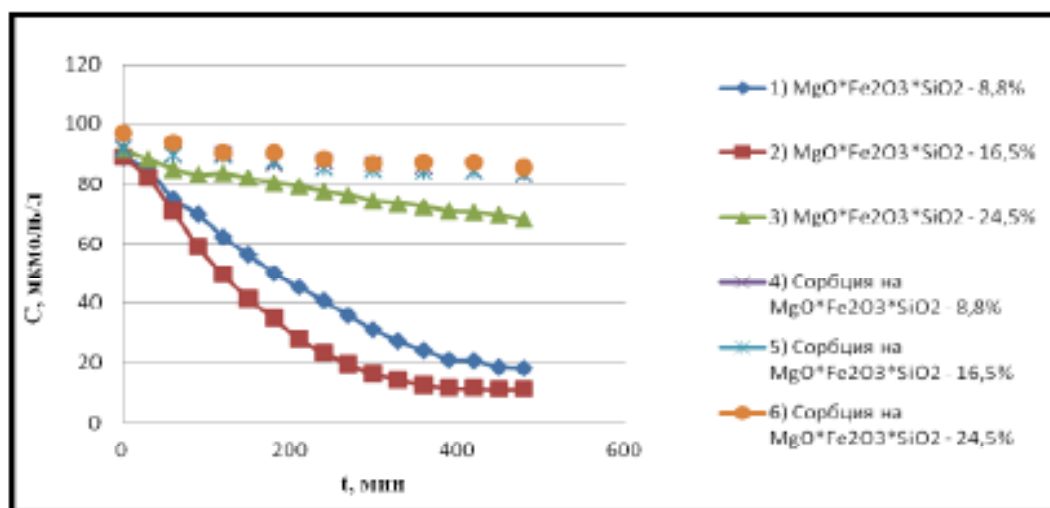


Рис. 3. Кинетические кривые окисления индигокармина в присутствии пероксида водорода и твердых магнийжелезосиликатов. $[H_2O_2]=0,016$ моль/л. 1- $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (8,8%); 2 – $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (16,5%); 3 – $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (24,5%); 4 – Сорбция на $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (8,8%); 5 – Сорбция на $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (16,5%); 6 – Сорбция на $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (24,5%)

Эффективность процесса окисления зависит от содержания железа в катализаторе, причем повышение количества железа благоприятно лишь до определенного предела. Образец магнийжелезосиликата с наиболее высоким содержанием железа в процессе деструкции наименее эффективен. Возможно, это связано с формированием отдельных железосодержащих фаз в образце.

Ожидалось, что введение магния в железосиликатную систему позволит существенно увеличить скорость окислительной деструкции, однако в рамках данной работы значительных

различий между двумя твердыми источниками железа зафиксировать не удалось.

Известно, что pH раствора в окислительно-деструктивных процессах с участием пероксида водорода является критическим фактором, определяющим реакцию способность окислительной системы. Однако оценка pH раствора в процессе окисления индигокармина показала, что влияние этого фактора на эффективность процесса в нашем случае не является определяющим. Значения pH для реакционных смесей представлены в таблице 1. Можно видеть, что

при введении в раствор железосиликатов все значения рН лежат в «рабочей» для фентоноподобных систем области, величины рН близки между собой и, по-видимому, эффект рН минимален. Факт протекания окислительной деструкции в

щелочной области рН (в присутствии магний-железосиликатов) интересен сам по себе, однако маловероятно, чтобы эффективность процесса критически зависела от рН.

Таблица 1

рН реакционных смесей в процессе окислительной деструкции индигокармина

Твердый источник железа	рН
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (8,7%)	3,75
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (9,5%)	3,67
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (14,5%)	3,80
$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (8,8%)	8,15
$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (16,5%)	8,70
$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (24,5%)	7,74

Необходимо отметить, что скорость гетерогенной деструкции индигокармина ниже, чем скорость процесса, протекающего в гомогенных условиях с участием растворимой соли железа. Анализ литературных данных показывает, что это характерно для большинства исследованных гетерогенных систем: активность ионов железа, введенных в или на твердую матрицу, значительно меньше активности аква-ионов Fe^{3+} .

Таким образом, фентоноподобные процессы могут быть осуществлены с использованием твердых железосодержащих фаз. При применении в этом качестве магнийжелезосиликатов и железосиликатов удастся регулировать эффективность и стабильность их работы путем варьирования содержания железа.

Выводы

1. Окислительная деструкция органических веществ пероксидом водорода может протекать в водном растворе в присутствии твердых железосиликатов и магнийжелезосиликатов. Показано, что снижение концентрации индигокармина при действии гетерогенной окислительной системы, состоящей из пероксида водорода и твердых магнийжелезосиликатов и железосиликатов, обусловлено в первую очередь деструктивными процессами, и в значительно меньшей степени –

процессами сорбции индигокармина на магний-железосиликате и железосиликате.

2. Не обнаружено существенных различий в окислительной деструкции индигокармина в присутствии железосиликатов и магнийжелезосиликатов.

3. Установлено, что эффективность окислительной деструкции зависит от содержания железа в металлсиликатных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта № П397 от 12 мая 2010 г. в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

Литература

1 Matatov-Meytal. Y. I., Sheintuch. M. Catalytic abatement of water pollutants // Ind. Eng. Chem. Res. – 1988. – P. 37-309.

2 Donglagic, J., Levec. J. Comparison of catalyzed and noncatalyzed oxidation of azo dye and effect on biodegradability // Environ. Sci. Technol. – 1998. - P. 32-1294.

3 Levec. J., Pintar. A. Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters // Catal.Today. - 1995. – P. 24-51.

4 Santos. A., Yustos. P., Qiuatanilla. A., Ruiz. G.,

Garcia-Ochoa. F. Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: Causes and effects // *Appl. Catal.* – 2005. - P. 61-323.

5 Gopalan. S., Savage. P. E. A reaction network model for phenol oxidation in supercritical water // *AIChE J.* - 1995. - P. 41- 1864.

6 Thornton. T. D., Savage. P. E. Phenol oxidation pathways in supercritical water // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1992. – P. 3–2451.

7 Pintar. A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents // *Catal.Today.* - 2003. – P. 77 – 451.

8 Miller. C. M.; Valentine. R. L. Catalytic fixed bed reactor systems for the destruction of contaminants in water by hydrogen peroxide // *U.S. Patent.5817240.* - 1998.

9 Соловьева А.А., Лебедева О.Е. Окисление моно- и динитрозамещенных фенолов перокси-

дом водорода в присутствии ионов железа (II) и (III) // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2010. – Т.18. - № 5. – С. 615-619.

10 Козырева Ю.Н., Заздравных И.Н., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е. Кинетика окисления оксиэтилированных изонилфенолов под действием пероксида водорода в присутствии неорганических солей // *Физическая химия.* – 2009 – Т.83. – № 5. – С. 843-846.

11 Немченко М.Н., Лебедева О.Е. Окислительная инактивация анальгина // *Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки.* – 2010. – № 15 (86) – Вып. 12. – С. 134-139.

12 Соловьева А. А., Рёсснер Ф., Лебедева О. Е. Сорбционные свойства железосиликатов, используемых как компоненты окислительной систем // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2009. – Т. 9. – вып. 1. – С. 74 – 79

Кишибаев К.К., Ерохин К.С., Лебедева О.Е., Пономаренко О.И., Кишибаева М.К.

Судын тұрақты органикалық ластануының гетерогенді каталитикалық тотығуы

Бұл жұмыста темірдің гетерогенді көздері қатысында индигокармин бояғышының сутектің асқын тотығымен тотығу деструкциясының нәтижелері келтірілген. Темірдің көздері ретінде әртүрлі пайыздағы темірі бар синтетикалық магнийтемірсиликаттары және темірсиликаттары алынған. Тотығу процесі ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеу арқылы бақыланды. Оптикалық тығыздық specord-50 спектрофотометрінде өлшенді. Тотығу деструкциясының эффективтілігі қатты көздегі темірдің мөлшеріне байланыстылығы көрсетілді. Гетерогенді каталитикалық тотықтыру суды тазартудың экологиялық таза әдісі болып табылады. Бұл әдіс, гомогенді каталитикалық тотықтыру әдісімен салыстырғанда, қосымша тазартуды қажет етпейді.

Kishibayev K.K., Erokhin K.S., Lebedeva G.M., Ponomarenko O.I., Kishibayeva M.K.

Heterogenic catalytic oxidation of water persistent organic pollutants

The results of oxidative degradation of indigo dye by hydrogen peroxide in the presence of heterogeneous sources of iron. The sources of iron were used synthetic magniyzhelezosilikaty and zhelezosilikaty with different percentages of iron. During the process of oxidation followed by measuring the optical density of the solution. The optical density was measured by a spectrophotometer – specord – 50. It is shown that the efficiency of oxidative degradation depends on the iron content in the solid source. Heterogeneous catalytic oxidation, is an environmentally friendly way to clean wastewater, which does not require additional treatment, compared with a homogeneous catalytic oxidation.