

Использование гетерогенных СИСТЕМ для окислительно-деструктивной **ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД,** содержащих НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛА

Получены твердые источники железа, способные генерировать свободные радикалы в реакциях окисления органических субстратов пероксидом водорода. Определены текстурные и сорбционные характеристики полученных материалов. Показано, что в водном растворе, содержащем 2,4-динитрофенол, пероксид водорода и синтетические железосиликаты, происходит снижение содержания органического субстрата за счет окислительно-деструктивных процессов и, в меньшей степени, за счет сорбции на твердом компоненте.

Введение

Задача химической деструкции нитропроизводных фенола является частью важной экологической проблемы обезвреживания многочисленных ксенобиотиков, попадающих в окружающую среду в результате развития промышленного и агропромышленного производства. Эффективным способом деструкции считается глубокое окисление. Широкую известность приобрели окислительные системы, в которых из пероксида водорода генерируются радикальные частицы, например, реактивы Фентона и Раффа, представляющие собой пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II) и (III), соответственно [1, 2]. Однако необходимость введения ионов железа в очищаемую систему рассматривается как недостаток данного метода инактивации токсичных веществ - загрязнение обрабатываемых растворов ионами железа и, во многих случаях, образование большого количества шламового гидроксида железа осложняют применение данного метода.

Для практических целей твердофазные источники железа имеют ряд преимуществ

А.А. Соловьева*,

кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет

О.Е. Лебедева,

доктор химических наук, профессор кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Материалы и методы исследования

В качестве твердых источников железа были выбраны железосиликаты; окисляемым субстратом служил 2,4-динитрофенол.

Железосиликаты синтезировали двумя способами: методом соосаждения компонентов из раствора при совместном гидролизе спиртового раствора тетраэтоксисилана (с массовым соотношением тетраэтоксисилан:спирт 1:1) и водного раствора хлорида железа, а также методом адсорбции соли железа из раствора. Два алюможелезных образца, используемых для сравнения, были приготовлены методом адсорбции. Химический анализ образцов на содержание железа осуществлялся методом атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 1).

Все образцы твердых источников железа по данным рентгенофазового анализа рентгеноаморфны. Размеры удельной поверхности по БЭТ и распределение пор по размерам по модели ВЖН определяли методом низкотем-

* Адрес для корреспонденции: solovyeva@bsu.edu.ru

Таблица 1

Результаты химического анализа железосодержащих материалов

Образец, условное обозначение	Способ получения	Содержание железа, мас. %
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	сорбция Fe ³⁺ на силикагеле	0,64
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	сорбция Fe ³⁺ на силикагеле	0,78
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	сорбция Fe ³⁺ на силикагеле	1,92
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	сорбция Fe ³⁺ на оксиде алюминия	1,08
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	сорбция Fe ³⁺ на оксиде алюминия	1,36
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂	соосаждение	1,20
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂	соосаждение	5,31
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂	соосаждение	6,78
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂	соосаждение	14,00
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂	соосаждение	21,12

пературной адсорбции азота с помощью установки AUTOSORB-1С.

Окисление 2,4-динитрофенола проводили при температуре 23 °С в водных растворах объемом 25 мл. Начальная концентрация субстрата во всех случаях составляла 0,25 ммоль/л, навеска твердого железосодержащего образца - 4 г/л, концентрация пероксида водорода 8,0 ммоль/л.

Сорбцию 2,4-динитрофенола из водного раствора на железосодержащих образцах изучали в статических условиях при 23 °С. Содержание 2,4-динитрофенола в растворе варьировалось от 0,015 до 0,350 ммоль/л, навеска сорбента составляла 4 г/л. Поскольку окисление 2,4-динитрофенола протекает при рН 3,8, то и при изучении сорбции значение рН поддерживали равным 3,8±0,2. Сорбционное равновесие в изучаемых системах устанавливалось в течение 4-х суток.

За изменением концентрации динитрофенола в растворах следили спектрофотометрическим методом по изменению интенсивности поглощения с использованием спектрофотометра UV/Vis Specord 50.

Результаты и их обсуждение

Текстурные исследования показали, что все железосодержащие образцы обладают развитой поверхностью. Для оценки доступности поверхности для взаимодействия с молекулой пероксида водорода определили распределение пор по размерам. Нанесенные железосиликаты имеют средний диаметр пор 50-70 Å; алюможелезные материалы - 80-90 Å; синтетические железосиликаты - 20-30 Å. С учетом размеров молекулы пероксида водорода можно заключить,

что у всех образцов вклад пор, доступных для этой молекулы, достаточно велик.

Основное назначение железосодержащих образцов в окислительно-деструктивных процессах с участием пероксида водорода – генерирование радикальных частиц из пероксида. При этом адсорбция субстрата на железосодержащих образцах должна быть минимальной. Сорбционная способность синтезированных нами образцов по отношению к 2,4-динитрофенолу представлена в табл. 2.

В расчете на единицу площади поверхности удельная адсорбция для всех железосиликатов практически одинакова, что свидетельствует об адсорбции на поверхностях одинаковой природы. Однако намного более развитая поверхность нанесенных железосиликатов значительно повышает их общую предельную сорбционную емкость (табл. 2). Еще более заметно это различие при сравнении изотерм адсорбции (рис. 1).

Количество сорбированного динитрофенола для синтетических железосиликатов составляет, в зависимости от образца, до 13 % от общего содержания динитрофенола в растворе; на нанесенных железосиликатах сорбции подвергается около 24-25 % субстрата, а для алюможелезных образцов эта величина достигает 36 %. Более подробно сорбционные свойства железосиликатов по отношению к динитрофенолу охарактеризованы в [6].

В дальнейших экспериментах, посвященных непосредственно окислительной деструкции динитрофенола, в качестве источника железа использовали синтетические железосиликаты, так как на этих материалах вклад сорбции динитрофенола наименьший. Кинетические кривые

Таблица 2

Сорбционные характеристики железосодержащих образцов

Образец (содержание железа, мас.%)	Удельная поверхность, м ² /г	Предельная адсорбция Г _∞ , мкмоль/г	Удельная адсорбция, мкмоль/м ²
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (21,12)	163	4,3	0,026
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (14,00)	396	8,1	0,020
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (6,78)	211	4,8	0,023
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (5,31)	265	5,8	0,022
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (1,20)	95	≈0,1	0,028
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (1,92)	489	15,7	0,032
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (0,78)	500	15,9	0,032
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (0,64)	495	15,8	0,032
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (1,36)	269	22,5	0,084
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (1,08)	219	22,1	0,100

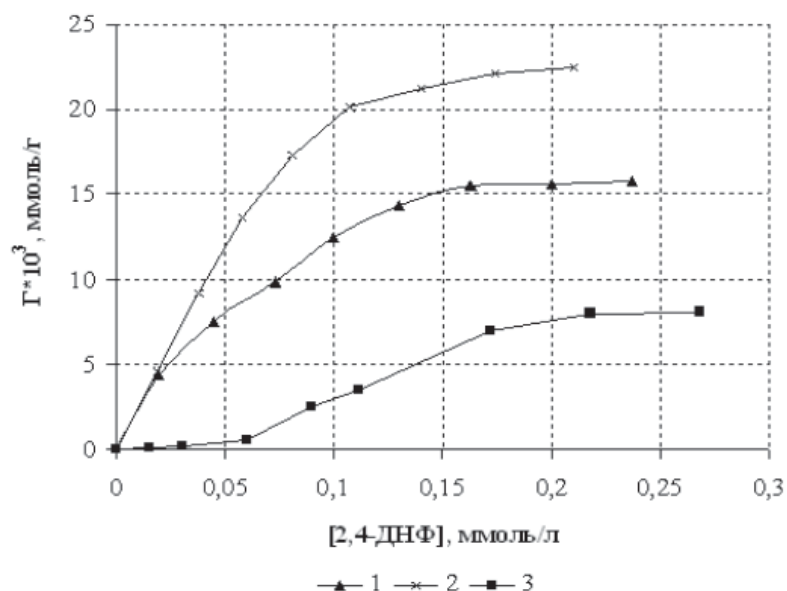


Рис. 1. Изотермы адсорбции 2,4-динитрофенола на железосодержащих образцах: 1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (0,64); 2 – $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,36); 3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (14,00).

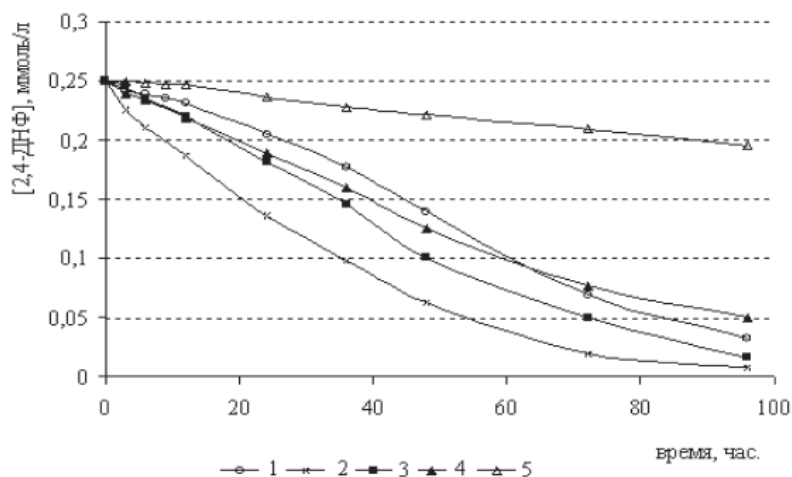


Рис. 2. Кинетические кривые разложения 2,4-динитрофенола в присутствии пероксида водорода и твердых железосиликатов. $[\text{H}_2\text{O}_2]=8$ моль/л. 1- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (21,12); 2 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (14,00); 3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (6,78); 4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (5,31); 5 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (1,20).



Таблица 3

Степень превращения 2,4-динитрофенола в повторных циклах реакции

Образец	Порядковый номер цикла реакции			После промывки водой
	0	1	2	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (21,12)	87,1	94,5	94,0	94,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (14,00)	96,9	94,5	76,8	94,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (6,78)	93,4	65,6	18,4	90,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (5,31)	80,0	49,2	8,8	78,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (1,20)	22,0	7,6	2,0	20,0

деструкции 2,4-динитрофенола в системах, содержащих пероксид водорода и синтетические железосиликаты различного состава, представлены на *рис. 2*.

По мере увеличения содержания железа в образце железосиликата эффективность деструкции динитрофенола возрастает, и с наибольшей скоростью разложение 2,4-динитрофенола протекает на образце с содержанием железа 14 %. Однако при дальнейшем повышении содержания железа скорость деструкции заметно снижается. Это может служить косвенным доказательством гетерогенно-гомогенного протекания процесса: формирование гидроксильных радикалов происходит на поверхности, а окислительно-деструктивные процессы разрушения органических соединений протекают в растворе, при этом ионы железа в раствор не переходят.

В *табл. 3* представлены данные, полученные при изучении реакции в повторных циклах, при введении в систему с уже отработанным железосиликатом свежих порций раствора динитрофенола и пероксида водорода.

Можно видеть, что железосиликаты с низким содержанием железа дезактивируются, эффективность их использования снижается уже во втором цикле. В то же время дезактивация обратима, образец легко возвращается к исходной эффективности путем промывки водой с рН 7-7,5. Образцы с высоким содержанием железа более стабильны и частой регенерации не требуют.

Заключение

Таким образом, окислительно-деструктивные процессы могут быть осуществлены с использованием твердых железосодержащих фаз. При применении в этом качестве железосиликатов удается регулировать эффективность и стабильность их работы

путем варьирования состава железосиликатов. Снижение концентрации 2,4-динитрофенола при действии гетерогенной окислительной системы, состоящей из пероксида водорода и железосиликата, обусловлено, в первую очередь, деструктивными процессами, а также процессами сорбции динитрофенола на железосиликаты, причем вклад процессов деструкции возрастает с ростом содержания железа в образце.

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

Литература

1. Walling C. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates / C. Walling, A. Goosen // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 9. P. 2987-2989.
2. Goi A. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative

Ключевые слова:
окислительная
деструкция,
железосиликаты,
динитрофенол,
пероксид водорода

- study / A. Goi, M. Trapido // Chemosphere. 2002. V. 46. P. 913-922.
3. De Leo'n M.A. Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process / M.A. De Leo'n, J. Castiglioni, J. Bussi, M. Sergio // Catal. Today. 2008. V. 133-135. P. 600-605.
 4. Ovejero G. Wet Peroxide Oxidation of Phenolic Solutions over Different Iron-Containing Zeolitic Materials / G. Ovejero, J.L. Sotelo, F. Marti'nez, J.A. Melero, L. Gordo // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 3921-3928.
 5. Feng J. Discoloration and Mineralization of Orange II Using Different Heterogeneous Catalysts Containing Fe: A Comparative Study / J. Feng, X. Hu, L. Yue // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 5773-5778.
 6. Соловьева А.А. Сорбционные свойства железосиликатов, используемых как компоненты окислительной системы / А.А. Соловьева, Ф. Рёсснер, О.Е. Лебедева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 1. С. 74 – 79.



A.A. Solovieva, O.E. Lebedeva

HETEROGENEOUS SYSTEMS FOR OXIDATION-DESTRUCTIVE WASTEWATER PURIFICATION CONTAINING PHENOL NITRO DERIVATIVES

Solid sources of iron, capable for generating free radicals in the oxidation process of organic substrates by hydrogen peroxide have been obtained. Defined texture and sorption characteristics of the materials

have been analysed. It is shown that in an aqueous solution containing 2,4-dinitrophenol, hydrogen peroxide and synthetic Fe-silicates, a reduction of the organic substrate by oxidation-destructive processes, and to a

less extent by sorption on solid component takes place.

Key words: oxidative degradation, Fe-silicates, dinitrophenol, hydrogen peroxide

