

Автор:

Шадрина Олеся Андреевна

магистрант

ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет»

г. Улан-Удэ, Республика Бурятия

Научный руководитель:

Ханхасаева Светлана Цыреторовна

ведущий научный сотрудник

ФГБУН Бурятский научный центр СО РАН

г. Улан-Удэ, Республика Бурятия

ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ПРОЦЕССАХ ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Аннотация: получены образцы железосодержащего материала из полигидроксокомплексов железа и природного слоистого алюмосиликата (монтмориллонита) с содержанием в них железа 41.7 мг/г и 52.5 мг/г и удельной поверхностью 107 м²/г и 96 м²/г. Показано, что материалы проявляют высокую каталитическую активность в фотоокислении арилметанового красителя «Метилловый зеленый» (МЗ), а также являются очень стабильными (вымывание Fe³⁺ 0.12%). Установлено влияние физико-химических параметров (загрузка катализатора, соотношение начальных концентраций [H₂O₂]/[МЗ]) на эффективность процесса фотоокислительной деструкции красителя. Определены оптимальные условия, при которых достигается 100% эффективность окисления красителя: содержание катализатора – 1г/л и соотношение [H₂O₂]/[МЗ], равное стехиометрическому (55 моль/моль). Конверсия общего органического углерода после проведения реакции окисления составила 56,5%. Среднее значение квантового выхода равно 0.30 моль/Эйнштейн. Результаты проведенных исследований показывают, что железосодержащие глинистые минералы

представляют большой интерес для использования их в процессах очистки сточных вод от токсичных органических загрязнителей.

Ключевые слова: *монтмориллонит, фото-Фентоновские процессы, краситель, метиловый зеленый, пероксид водорода, фотоокислительная деструкция, эффективность окисления.*

В настоящее время, в связи с загрязнением природных вод различными токсичными веществами, представляющими угрозу окружающей среде, растет потребность в разработке эффективных методов и качественных материалов для ликвидации или минимизации негативного воздействия. Наиболее эффективными и сравнительно недорогими способами очистки природных вод от органических загрязнителей являются передовые окислительные процессы (advanced oxidation processes), в которых окисление осуществляется высокоактивными радикалами, образованными из H_2O_2 , O_2 и O_3 [1]. К ним относятся Фентоновские и фото-Фентоновские системы ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $h\nu$) [2]. Перспективными катализаторами для окислительных процессов являются катионы железа или меди, нанесенные на твердый носитель (природный минерал). Другие системы (например, палладиевые или оксид титана) значительно дороже, и катализаторы такого типа труднее получить. Каталитические системы на основе железа благодаря своей нетоксичности и достаточному содержанию в природе, представляют интерес для использования в процессах водоочистки. В качестве матрицы обычно используют алюмосиликаты (слюда, монтмориллонит, коалинит), среди которых монтмориллонит (ММ) подходит для использования в качестве носителя, так как имеет пористую структуру и обладает способностью расширяться, что дает возможность внедрять в межслоевое пространство природного минерала необходимое количество ионов металла (Fe^{3+}) [3, 4]. В данной статье был использован глинистый минерал ММ с химическим составом (табл. 1):

Химический состав природной глины (ММ)

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	H ₂ O
Масс. %	65.60	15.40	2.00	0.08	< 0.01	1.42	1.18	0.02	0.06	< 0.03	0.16	14.31

Синтез Fe-содержащих материалов (Fe-ММ) был выполнен в соответствии с методикой [5]. Процесс получения состоял из нескольких этапов: приготовление суспензии глинистого минерала (10 г ММ в 700 мл воды); синтез полиоксокомплексов железа в водном растворе путем добавления 0.1М NaOH к раствору 0.1М FeCl₃ (модифицирующий раствор МР); введение МР в суспензию глинистого минерала, выдерживание в течение суток; отделение и отмывание Fe-ММ; высушивание и прокаливание при 500°C. Содержание железа в материалах было определено на атомно-адсорбционном анализаторе (AAS Solaar М 6 спектрометр, Thermo Electron Corporation, Украина) и составило 41.7 и 52.5 мг/г [6]. Удельная поверхность полученных материалов определена методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ [7]) на установке ТермоСорб LP (Катакон, Новосибирск, Россия) [7]: для материала Fe-ММ(I) поверхность равна 107 м²/г, а для Fe-ММ(II) – 96 м²/г. Каталитические свойства материалов были протестированы в реакции фотоокисления (УФ-излучение, λ=254 нм) пероксидом водорода водных растворов красителей: Бромфеноловый синий (БФС) и Метилловый зеленый (МЗ). Деструкция красителей в реакции фиксировалась изменением оптической плотности, которая измерялась на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies, USA) при максимальной длине поглощения (БФС λ=540 нм, МЗ λ=670 нм). Результаты показали, что при воздействии дневного света эффективность окисления составила 26.1% для БФС, 8.3% для МЗ, а в условиях темноты цветность растворов красителей не изменялась. При совместном воздействии Fe-ММ, УФ-излучения и H₂O₂ эффективность фотоокисления красителя возрастает в 2.5 и 9.5 раз соответственно по сравнению с окислением красителя пероксидом водорода в водном растворе. По результатам тестирования красителей, для детального изучения был выбран МЗ, в фотоокислении

которого наблюдался наибольший каталитический эффект при введении Fe-ММ. Опыты были проведены при стехиометрическом соотношении $[H_2O_2]/[M3]$ с применением катализаторов Fe-ММ(I) и Fe-ММ(II) (табл. 2).

Таблица 2

Активность и стабильность катализаторов в окислении красителя МЗ

Образец	Эффективность окисления кр. + кат. + H_2O_2 + УФ, %	Вымывание Fe^{3+} , (% от общего содержания)
<i>Fe-ММ(I)</i>	90.5	0.12
Fe-ММ(II)	83.3	0.15

Наиболее активным и стабильным оказался катализатор Fe-ММ(I), характеризующийся наибольшим содержанием железа (52.5 мг/г) и удельной поверхностью (107 м²/г), а также наименьшим вымыванием Fe^{3+} (0.12%) в раствор при проведении реакции. Эффективность УФ-окисления МЗ составила 90.5% в присутствии данного катализатора.

Результаты опытов по варьированию содержания катализатора от 0.5 до 1.5 г/л, а также по подбору оптимального соотношения $[H_2O_2]/[M3]$ в диапазоне от 0.50 до 1.75 свидетельствуют о том, что максимальная эффективность окисления наблюдается при содержании катализатора, равном 1.0 г/л, и стехиометрическом соотношении $[H_2O_2]/[M3]$ 55 моль/моль. В фото-Фентоновских системах существование оптимальной дозы катализатора объясняется увеличением мутности суспензий, которая вызывает рассеяние излучения, что приводит к уменьшению дозы излучения, доступной для фото-Фентоновских процессов [6]. С увеличением мольного соотношения H_2O_2 от 0.5 до 1.0 возрастает скорость образования гидроксильных радикалов, увеличивается как начальная скорость реакции, так и эффективность окисления МЗ. Соотношение же $[H_2O_2]/[M3]$ выше 55 моль/моль наоборот снижает эффективность окисления красителя, так как в этом случае протекают побочные реакции, приводящие к образованию малоактивного гидропероксидного радикала и молекулярного кислорода, активность которых в окислении органических соединений намного меньше, чем у гидроксильного радикала [6]. При заданных оптимальных условиях достигается полная

минерализация красителя за 120 минут реакции, что подтверждается изменением его спектров электронного поглощения (рис. 1).

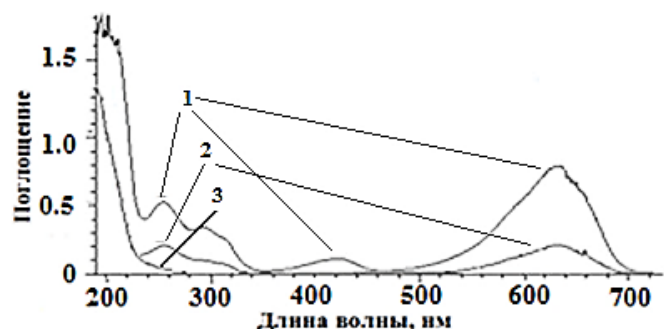


Рис. 1. Спектры электронного поглощения раствора красителя в исходный момент времени (1), через 1 мин (2), через 120 мин (3) реакции

Для установления конечных продуктов распада красителя и степени минерализации МЗ было определено содержание общего органического углерода (ТОС) на анализаторе Shimadzu TOC-L [8], которое уменьшилось за 2 часа реакции на 56.5%. Для оценки эффективности воздействия световой энергии, был определен квантовый выход фотодеструкции красителя МЗ с помощью химического актинометра ферриоксалата калия [9]. Фотолиз ферриоксалата поставляет ионы железа, которые в комбинации с перекисью водорода обеспечивают непрерывный источник реагента Фентона и гидроксильных радикалов [10]. Среднее значение квантового выхода составило 0.30 моль/Эйнштейн.

Выводы: Получены образцы железосодержащих глинистых минералов. Показано, что образец FeMM (I), содержащий наибольшее количество железа и имеющий наибольшую удельную поверхность, обладает высокой каталитической активностью и стабильностью, а также характеризуется наименьшим вымыванием Fe^{3+} в раствор. Установлены оптимальные условия проведения реакции фотоокисления, при которых достигается максимальная эффективность: содержание катализатора и соотношение $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MЗ}]$. Определено уменьшение ТОС и квантовый выход реакции. Результаты исследования полученных железосодержащих природных слоистых алюмосиликатов в фотоокислительной деструкции органических загрязнителей (на примере красителя МЗ),

осуществляемой при воздействии H_2O_2 и УФ-излучения, свидетельствуют о возможности и перспективности применения данных материалов в качестве катализаторов фото-Фентоновских процессов окисления.

Список литературы

1. Khankhasaeva S.Ts. Effect of Parameters of the Fe^{3+}/H_2O_2 Catalytic System on the Efficiency of Oxidative Destruction of Azo Dye Acid Chrome Dark Blue / S.Ts. Khankhasaeva, D.V. Dambueva, E.Ts. Dashinamzhilova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol 85. – №7. – P. 1064–1069.

2. Khatee A.R. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton-like, elektro-Fenton and elektrocoagulation processes: a comparative study // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – P. 1225–1233.

3. Herney-Ramirez J. Pillared Clays and Related Catalysts / Herney- J. Ramirez, L.M. Madeira, A. Gil [et. al.]. – 2010.

4. Khankhasaeva S.Ts. Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al, Fe-pillared clay: Catalytic behaviour and identification of the intermediates / S.Ts. Khankhasaeva, D.V. Dambueva, E.Ts. Dashinamzhilova // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – №253. – P. 21–29.

5. Дашинамжилова Э.Ц. Влияние условий приготовления на каталитическую активность Fe-ММ при окислении водных растворов фенола / Э.Ц. Дашинамжилова, С.Ц. Ханхасаева // Российский журнал прикладной химии. – 2012. Вып. 85. – №3. – С. 470–476.

6. Рэнби Б. Фотодеструкция. Фотоокисление. Фотостабилизация полимеров / Я. Рабек, под ред. Н.М. Эмануэля. – М.: Мир, 1978. – 676 с.

7. Карнаухов А.П. Текстура дисперсных и пористых материалов. Адсорбция. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.

8. Гоголашвили Э.Л. Органический углерод в водах. Методы анализа и приборы / Э.Л. Гоголашвили, М.И. Нуриев // Энергетика Татарстана. – 2010. – №3. – С. 82–88.

9. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. – М.: МГУ, 1985. – 275 с.

10. Munter R. Advanced oxidation processes – current status and prospects // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. – 2001. – №50 (2). – P. 59–80.