



УДК: 544.47–185

ГЛИНО-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ КАК ИСТОЧНИКИ ЖЕЛЕЗА В ГЕТЕРОГЕННЫХ ФЕНТОНОПОДОБНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ¹

**Л.В. Фурда, К.С. Ерохин,
О.Е. Лебедева**

*Белгородский государственный
национальный
исследовательский
университет, Россия, 308015,
Белгород, ул. Победы, 85*

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

Предложено использовать глино-полимерные смеси в качестве гетерогенного источника железа в процессах окисления органических веществ. Эффективность предлагаемых материалов оценивали по окислению индигокармина пероксидом водорода в водном растворе. Показано, что глино-полимерные смеси уступают по скорости процесса окисления исходной глине, однако превосходят ее по устойчивости к образованию взвесей. Скорость окисления индигокармина может быть повышена путем пропитки глино-полимерной смеси раствором нитрата железа.

Ключевые слова: фентоноподобный процесс, глино-полимерные смеси, индигокармин.

Введение

В настоящее время остро стоит проблема очистки сточных вод от токсичных органических веществ, устойчивых к биодegradации. Эффективным в этом отношении считается использование окислительных систем, представляющих собой пероксид водорода в сочетании с ионами Fe^{2+} либо Fe^{3+} (системы Фентона и Раффа соответственно). Взаимодействие пероксида водорода с ионами железа происходит с образованием гидроксильных и пергидроксильных радикалов, которые являются сильными окислителями. Однако гомогенные системы имеют ряд недостатков, например, их активность проявляется в ограниченном диапазоне pH от 2 до 4.5. Основной проблемой гомогенных окислительных систем является отделение ионов железа от реакционной среды. Данные ионы склонны к комплексообразованию, что приводит к формированию промежуточных продуктов, и, как следствие, происходит вторичное загрязнение сточных вод [1, 2]. В связи с этим привлекают внимание гетерогенные системы, где формирование гидроксильных радикалов происходит на поверхности твердой фазы, а процессы окислительной деструкции органических соединений протекают в растворе, причем ионы железа в раствор не переходят.

В литературе имеются данные по использованию твердофазных источников железа, эффективных в процессе Фентона, с применением различных способов иммобилизации активных компонентов на поверхности носителя. Так, в работах [3–6] изучали минерализацию фенола как модельного субстрата в присутствии железосодержащих образцов на основе активированного угля, цеолитов, мезопористых материалов (SBA-150). Особый интерес в качестве носителя активного железосодержащего компонента представляют природные алюмосиликаты (глины) – доступные и недорогие материалы, как правило, содержащие соединения железа в своем составе. В литературе описаны твердофазные окислительные системы на основе столбчатых глин [7, 8].

Целью настоящей работы являлось получение на основе природных алюмосиликатов механически прочных железосодержащих материалов, способных генерировать свободные радикалы из пероксида водорода в реакциях окисления органических субстратов и пригодных для регенерации и повторного использования.

Экспериментальная часть

Для приготовления железосодержащих материалов был выбран образец глины месторождения п. Маслова пристань Белгородской области. Глину предварительно отмывали от избытка кварцевого песка (далее – исходный образец глины). Содержание железа в исходном образце в пересчете на Fe_2O_3 составляло 3.35 масс. %.

Наряду с исходной немодифицированной глиной исследовали также глину, пропитанную нитратом железа (III). Для пропитки в стакан на 250 мл помещали навеску исследуемого образца, добавляли 100 мл 1.5 М раствора $Fe(NO_3)_3$, перемешивали на магнитной мешалке в

¹ Работа выполнена в рамках НИР по государственному заданию № 3.853.2011.



течение 8 часов. Затем осадок отфильтровывали и высушивали при температуре 100 °С (образец 1п).

В большинстве экспериментов глину смешивали с каталитически неактивным полиэтиленом. Полиэтилен марки 15803-020 (ГОСТ 10354-82) предварительно измельчали и переводили в растворенное состояние при нагревании, в качестве растворителя использовали м-ксилол. Массовое соотношение полиэтилен : растворитель составляло 1:4, смесь перед нагреванием выдерживалась в течение 1.5–2 часов до набухания полимера. В горячий раствор вносили навеску растертой в порошок глины, тщательно перемешивали и оставляли до полного испарения растворителя. Массовое отношение полиэтилен : глина составляло 1:1.

Образец 1/1 готовили путем пропитки исходного образца глины раствором нитрата железа (III) по описанной выше методике с последующим смешением с полиэтиленом. При приготовлении образца 1/2, наоборот, исходный образец глины первоначально смешивали с полиэтиленом. Полученную твердую пленку пропитывали 1.5 М раствором нитрата железа (III), отфильтровывали и сушили при комнатной температуре.

Образцы глины и глино-полимерные смеси применяли в качестве компонентов окислительных систем для деструкции индигокармина, окисление которого в гомогенной системе, а также в присутствии синтетических железосиликатов было изучено нами ранее [9,10]. К 0.1 г навески железосодержащего образца в химический стакан добавляли 50 мл раствора индигокармина с концентрацией 71.9 мкмоль/л и 2 мл 0.8 М раствора пероксида водорода. Смесь перемешивали и выдерживали при комнатной температуре (22–25 °С). За изменением концентрации индигокармина в растворах следили спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности растворов.

Параллельно проводили изучение адсорбции индигокармина на поверхности этих же образцов по аналогичной методике, но пероксид водорода в смесь не добавляли.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые окисления индигокармина пероксидом водорода в присутствии исходного и пропитанного нитратом железа (III) образцов глины представлены на рисунке 1. Можно видеть, что простое увеличение содержания железа в образце не является гарантией повышения эффективности окислительной системы: в нашем случае введение дополнительных ионов железа вызвало существенное снижение скорости деструкции индигокармина и многократное увеличение времени достижения полной деструкции. Подобный эффект уже наблюдался ранее для синтетических железосиликатов: повышение содержания железа в образце благоприятствовало росту эффективности окисления лишь до некоторого предела [10]. Это свидетельствует о значимости не просто присутствия ионов железа, но и их доступности для реагентов-участников процесса.

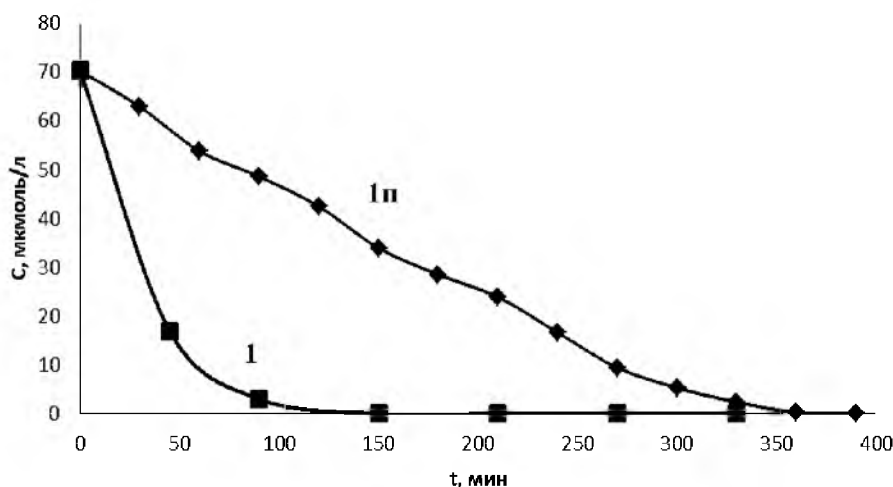


Рис. 1. Кинетические кривые окисления индигокармина пероксидом водорода в присутствии исходного образца глины – исходного (1) и пропитанного раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (1п)

Из данных рисунка 1 можно заключить, что эффективность и скорость окисления индигокармина в присутствии исходной глины достаточно высока. Однако порошок глины создает в растворе мелкодисперсную трудно отделяемую взвесь, более крупные фракции при выдерживании растворов в течение некоторого времени приводят к тому же результату. В связи с этим была предпринята попытка смешения глины с полимером, выполняющим роль связующего. Это дало возможность получения механически более прочных материалов с достаточно продолжительным сроком службы. Одновременно это решило проблему отделения источников железа от реакционной среды.

Эксперименты по адсорбции индигокармина на поверхности исследуемых глино-полимерных образцов показали, что вклад сорбционных процессов в снижение концентрации индигокармина в растворе невелик и составляет 1–7% от исходной концентрации (в зависимости от образца).

Результаты изучения окислительной деструкции индигокармина в присутствии глино-полимерных образцов представлены на рисунке 2. Более высокая скорость окислительной деструкции зафиксирована для образца 1/2. Фактически полное обесцвечивание раствора наблюдалось уже через 20 часов с момента начала опыта, что, вероятно, связано с большей доступностью ионов Fe^{3+} на поверхности образца. При этом, по-видимому, часть ионов железа может

быть локализована на глине, а часть – на полиэтилене, но принципиальной роли место их локализации не играет.

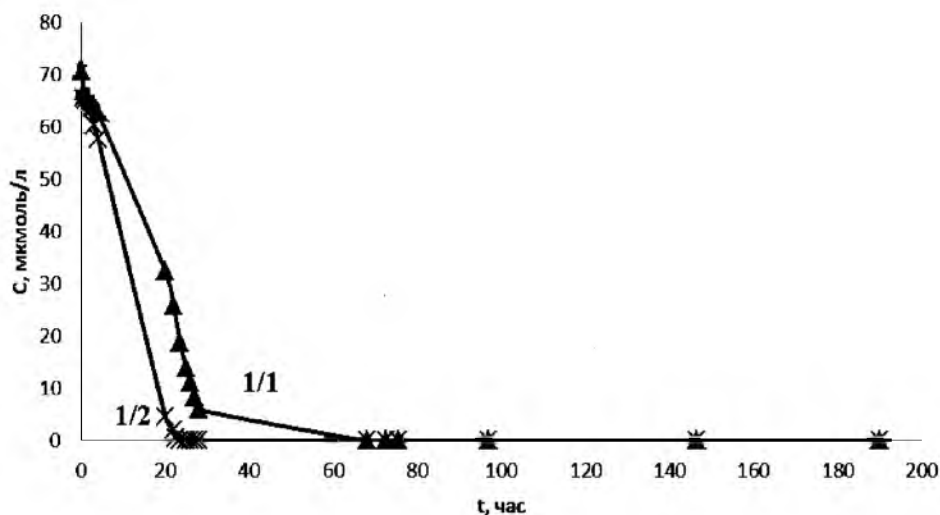


Рис. 2. Кинетические кривые окисления индигокармина пероксидом водорода в присутствии глино-полимерных образцов

Заключение

Таким образом, получены железосодержащие материалы в виде твердых пленок на основе природных алюмосиликатов и полиэтилена в качестве связующего. Показано, что в системе, содержащей водный раствор пероксида водорода и железосодержащий материал, возможно протекание окислительной деструкции индигокармина при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Список литературы

1. Santos A., Yustos P., Quintanilla A., García-Ochoa F., Casas J.A., Rodríguez J.J. Evolution of toxicity upon wet catalytic oxidation of phenol // *Environ. Sci. and Technol.* – 2004. – Vol. 38. – № 4. – P. 133–138.
2. Arena F., Italiano C., Raneri A., Saja C. Mechanistic and kinetic insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2010. – Vol. 99. – № 1–2. – P. 321–328.
3. Zheng Z., Lei L., Xu S., Cen P. Heterogeneous UV/Fenton catalytic degradation of wastewater containing phenol with Fe–Cu–Mn–Y catalyst // *J. Zhejiang Univ. Sci.* – 2004. – Vol. 5. – № 2. – P. 206–211.
4. Kiss E., Vulic T., Reitzmann A., Lazarc K. Photo-Fenton catalysis for wet peroxide oxidation of phenol on Fe-ZSM-5 catalyst // *Rev. Roum. de Chim.* – 2006. – Vol. 51. – № 9. – P. 931–936.
5. Santos A., Yustos P., Cordero T., Gomis S., Rodríguez S., García-Ochoa F. Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization // *Catal. Today.* – 2005. – Vol. 102 – 103. – P. 213–218.
6. Calleja G., Melero J.A., Martinez F., Molina R. Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol // *Water res.* – 2005. – Vol. 39. – № 9. – P. 1741–1750.
7. Kiss E.E., Ranogajec J.G., Marinkovic-Neducin R.P., Vulic T. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over AlFe-pillared montmorillonite // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2003. – Vol. 80. – № 2. – P. 255–260.
8. Kiss E.E., Lazic M.M., Boskovic G.C. AlFe-pillared clay catalyst for phenol oxidation in aqueous solution // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – № 2. – P. 221–227.
9. Ерохин К.С., Жибурт В.С., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е. Окислительная деструкция индигокармина // *Научные ведомости БелГУ. Сер. «Естественные науки».* – 2011. – № 9 (104). Вып. 15. – С. 57–61.
10. Кишибаев К.К., Ерохин К.С., Лебедева О.Е., Пономаренко О.И., Кишибаева М.К. Гетерогенное каталитическое окисление стойких органических загрязнителей воды // *Вестник КазНУ. Сер. Экологическая.* – 2012. – № 2 (34). – С. 38–42.



CLAY-POLYMER MIXTURES AS IRON SOURCES IN HETEROGENEOUS FENTON-LIKE OXIDATIVE PROCESSES

**L.V. Furda, K.S. Erokhin,
O.E. Lebedeva**

*Belgorod State National Research
University, 85, Pobedy St., Belgorod,
308015, Russia*

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

Application of clay-mineral mixtures as heterogeneous iron source in the processes of oxidation of organic substances is proposed. Efficiency of the proposed materials was estimated using Indigo carmine oxidation by hydrogen peroxide in aqueous solution. Clay-mineral mixtures were demonstrated to be less effective in oxidation rate than original clay; however they exceed clay in the stability to suspension formation. The rate of Indigo carmine oxidation can be increased by impregnation of clay-mineral mixture with iron nitrate.

Key words: Fenton-like process, clay-polymer materials, Indigo carmine.