

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗНОЙ СТРУЖКИ И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Н. А. Иванцова, А. А. Матвеева, Н. А. Тимашева

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Миусская пл. 9, Москва, 125047 Россия
e-mail: ivantsova.natalya@gmail.com*

Поступило в редакцию 23 мая 2012 г.

Получены результаты по окислительной деструкции метиленового синего пероксидом водорода в присутствии железной стружки с одновременной подачей кислорода воздуха. Установлено, что происходит полное разрушение хромофорной группировки красителей с достижением степени очистки 99.9 %. Предложена принципиальная схема очистки окрашенных вод, включающая стадии гетерогенного окисления, коагуляции продуктов окислительной деструкции на известковой воде при нейтрализации обесцвеченного раствора и последующей адсорбции на активированном угле.

Ключевые слова: окисление, краситель, реактив Фентона, очистка, деструкция.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема чистой воды является общенациональной и затрагивает интересы всех отраслей промышленности и всего населения страны, поэтому большое значение приобретает борьба с загрязнениями водной среды. Значительный вклад в загрязнение природных водоемов вносят предприятия текстильной и легкой промышленности. Основными составляющими практически всех технологических процессов таких предприятий являются сложные органические соединения – синтетические красители. Производственные воды, содержащие органические красители, подвергаются обесцвечиванию физико-химическими, окислительными или биологическими методами [1].

Авторами работы [2] предложено выбирать метод очистки в зависимости от значения химического потребления кислорода (ХПК). Так при концентрации ХПК < 10000 мгО л⁻¹ следует использовать передовые окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes, AOPs); при $10000 \leq \text{ХПК} \leq 150000$ – жидкофазное окисление; при $150000 \leq \text{ХПК} \leq 500000$ – высокотемпературное окисление; при $\text{ХПК} \geq 500000$ мгО л⁻¹ – сжигание.

AOPs-Процессы являются несомненным перспективным направлением ресурсосбережения, минимизации экологического ущерба и снижения водопотребления. К ним, в частности, можно отнести процессы совместного использования озона, УФ облучения или ионов металлов переменной валентности и пероксида водорода (реактив Фентона). Главной особенностью таких методов является то, что они основаны на двух последовательных стадиях: генерировании активных частиц и их взаимодействии с загрязняющими веществами, растворенными в воде.

В последнее время учёными всего мира большое внимание уделяется фентон-процессам для окисления разнообразных органических соединений. В таких системах в комбинации с пероксидом водорода чаще используют сульфат и хлорид железа, что приводит к высоким эколого-экономическим затратам. Существует ряд работ, посвященных изучению фентон-процесса с использованием гетерогенных железосодержащих катализаторов, что приводит к уменьшению количества образующегося осадка [3, 4]. Авторами этих работ установлено, что гетерогенное окисление органических красителей приводит к

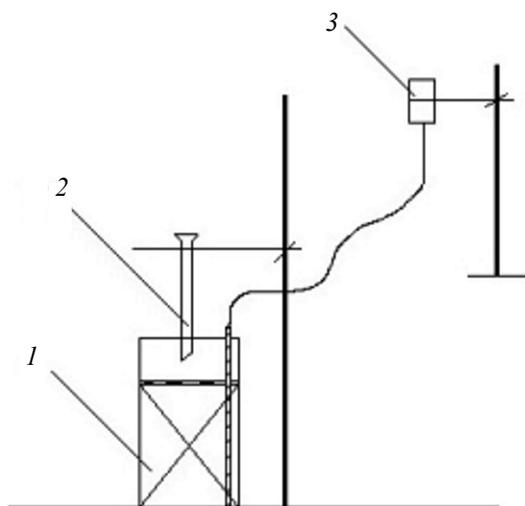


Рис. 1. Лабораторная установка по каталитическому окислению красителей: (1) реактор с железной стружкой; (2) бюретка для подачи кислоты для регулирования рН; (3) компрессор.

полному обесцвечиванию растворов за короткий промежуток времени с минимальными затратами.

Таким образом, поиск новых способов очистки текстильных сточных вод с использованием дешёвых катализаторов для окислительной деструкции является актуальной задачей.

Целью работы являлось обесцвечивание водных растворов красителей путем аэрации в присутствии твердого катализатора – железной стружки (отход производства ремонтно-механических цехов) – в комбинации с пероксидом водорода и последующей коагуляцией обработанных растворов.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования выступал водный раствор органического основного тиазинового красителя метиленового синего (МС) с исходной концентрацией 50 мг л^{-1} , что соответствует 500П ДК.

Каталитическое окисление красителя МС проводили на лабораторной установке, представленной рис. 1.

Массу железной стружки ($m_{\text{ж.ел. струж}}$) варьировали в диапазоне от 0 до 5 г. Объём обрабатываемого раствора составлял 100 мл. Концентрация пероксида водорода – 4 г л^{-1} (0.8 мл 33% H_2O_2 на 100 мл пробы). Время обработки варьировали от 0 до 20 мин. Активная реакция раст-

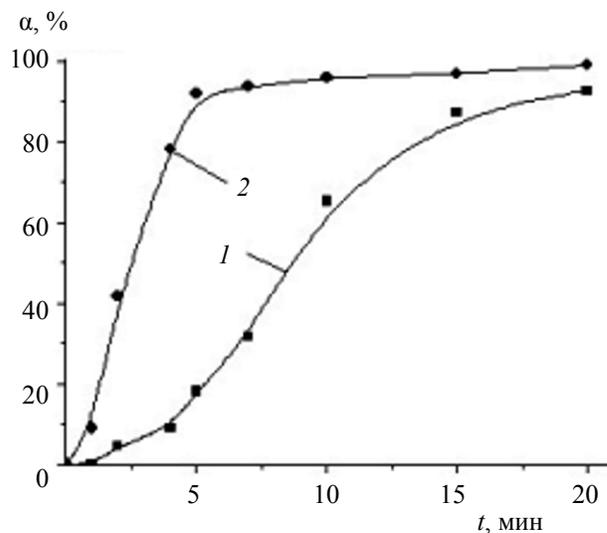


Рис. 2. Зависимость степени очистки воды от красителя МС ($C_{\text{исх}} = 50 \text{ мг л}^{-1}$) от времени обработки: (1) масса железной стружки 1.6 г, (2) масса железной стружки 3 г.

вора (рН) во всех опытах составляла 2.5–3 путём добавления серной кислоты. Измерения рН проводили с помощью мультитестора ИПЛ-311. Воздух барботировали с помощью воздушного компрессора АС-1000 производительностью 1.8 л мин^{-1} .

После проведения обесцвечивания раствора проводили коагуляцию с использованием 10%-ного раствора известковой воды [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Объём $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 50 мл очищаемой воды – 0.7 мл.

Концентрации красителей в растворах определяли фотометрическим методом путем сравнения проб испытуемой жидкости с дистиллированной водой. Химическое потребление кислорода (ХПК) определяли арбитражным методом [5]. Определение карбоновых кислот основано на цветной реакции данных соединений (на примере уксусной кислоты) с ванадатом аммония [6]. Массовую концентрацию формальдегида определяли фотометрическим методом, основанным на отгонке его из пробы воды с водяным паром и последующем взаимодействии с ацетилацетоном в присутствии ионов аммония с образованием окрашенного в желтый цвет продукта реакции [7]. Для определения общей концентрации железа использовали фотометрический метод, основанный на образовании сульфосалициловой кислоты или её натриевой соли с солями железа окрашенных комплексных соединений [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально установлено (рис. 2), что с увеличением времени окисления степень очистки (α) возрастает независимо от массы стружки. Данный деструктивный метод является одинаково эффективным для двух выбранных масс железной стружки из исследуемых вариантов. Разница лишь в том, что при меньшей массе железной стружки (1.6 г) требуется больше времени для полного обесцвечивания раствора красителя. В случае когда $m_{\text{жел.струж}} = 3$ г, разрушение красителя происходит значительно быстрее. Таким образом, выбор количества окисляющего агента зависит от поставленных приоритетов.

Одним из основных обобщающих показателей является окисляемость, которая характеризует общее содержание в воде восстановителей органической и неорганической природы, концентрации которых в пробах достаточно низкие, поэтому, определив ХПК, можно достаточно полно оценить меру загрязнённости воды. Таким образом также были проведены исследования по определению ХПК до и после очистки. Установлено, что значение ХПК при $m_{\text{жел.струж}} = 1.6$ г снизилось в 1.2 раза (с 180 до 150 мгО л⁻¹), а при $m_{\text{жел.струж}} = 3$ г – в 2.1 раза (с 180 до 88 мгО л⁻¹).

Для выбора оптимального количества стружки для окисления красителя были проведены исследования при различных их массах и постоянном времени обработки ($t = 5$ мин). Определено, что степень обесцвечивания при $m_{\text{жел.струж}} = 1$ г составила 24%, а при $m_{\text{жел.струж}} = 5$ г – 99%. При этом ХПК снизилось в 2.7 раза. Кроме того, установлено, что полное обесцвечивание раствора красителя ($\alpha = 99\%$) происходит при экспериментально рассчитанной массе железной стружки 2.6–2.8 г. Процесс деструкции идёт достаточно стабильно в диапазоне от 2 до 5 г железной стружки.

Многие процессы деструкции органических красителей зависят от pH среды. Поэтому были проведены эксперименты по изучению деструкции красителей в зависимости от pH. Полученные результаты подтверждают, что активное разрушение красителей происходит в кислой среде.

При действии на железную стружку пероксида водорода и кислорода воздуха при pH = 2 железо переходит в водную среду. Таким образом, в

Результаты по каталитическому окислению МС ($C_{\text{исх}} = 50$ мг л⁻¹) с последующей коагуляцией обработанных растворов

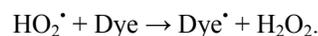
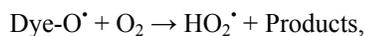
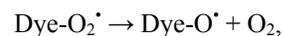
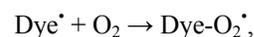
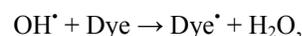
| pH | $C_{\text{кон}},$ мг л ⁻¹ | $\alpha, \%$ | ХПК, мгО л ⁻¹ | $C_{\text{КК}},$ мг л ⁻¹ | $C_{\text{Ф}},$ мг л ⁻¹ | $C_{\text{Fe}},$ мг л ⁻¹ |
|-----|---|--------------|-----------------------------|--|---------------------------------------|--|
| 7.5 | 0.005 | 99.9 | 22 | 1.51 | 0.46 | 0.16 |

водных растворах имеют место реакции, которые подобны реакциям, протекающим в гомогенной среде [реакция Фентона с использованием ионов железа(II или III)].

В гомогенной среде при взаимодействии железа(II) с пероксидом водорода в кислой среде происходит образование OH-радикала по реакции:



Очевидно, что концентрации Fe^{2+} и H_2O_2 в значительной степени определяют количество образующихся OH-радикалов, которые затем с высокой скоростью взаимодействуют с образованием органических радикалов, что приводит к реализации механизма радикально-цепного окисления красителей:



При промышленном применении данного метода необходима корректировка pH до 7.5–8, с последующей доочисткой обработанной воды от кислот, альдегидов и ионов железа.

Доочистку окисленного раствора МС пероксидом водорода в присутствии железной стружки ($m_{\text{жел.струж}} = 2.7$ г) с доступом кислорода воздуха проводили с использованием известковой воды. В таблице представлены результаты по каталитическому окислению водного раствора красителя метиленового синего с последующей его коагуляцией на известковой воде при нейтрализации обесцвеченного раствора. Получены значения степени очистки (α), конечной концентрации красителя ($C_{\text{кон}}$), ХПК, концентраций основных карбоновых кислот ($C_{\text{КК}}$), формальдегида ($C_{\text{Ф}}$), общего железа (C_{Fe}).

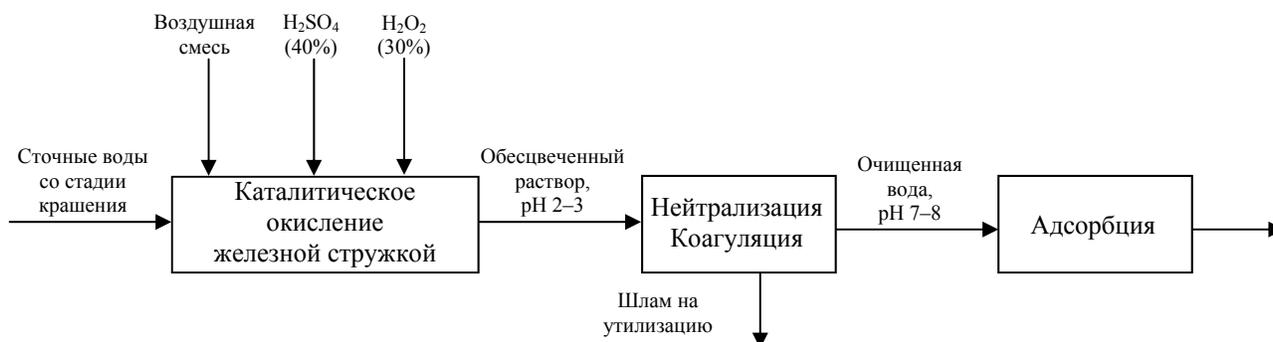


Рис. 3. Принципиальная схема очистки окрашенных вод.

При очистке растворов красителей (см. таблицу), обработанных реактивом Фентона и последующей коагуляции известковой водой их концентрация не превышала ПДК (0.1 мг л^{-1}), концентрация железа составила 0.16 мг л^{-1} ($\text{ПДК}_{\text{Fe}} = 0.3 \text{ мг л}^{-1}$), что также соответствует нормативу. Однако высокие концентрации альдегидов и кислот в обработанном растворе требуют доочистки с использованием сорбентов. Адсорбцию проводили на активированном угле марки Chemviron carbon 207C. Экспериментально установлено, что концентрация красителей в пробе была ниже предела обнаружения метода, значение ХПК составило 20 мгО л^{-1} , концентрация карбоновых кислот – 0.01 мг л^{-1} , формальдегида – 0.02 мг л^{-1} , железа – 0.1 мг л^{-1} .

На качественном уровне с использованием спектрофотометра GBC Cintra 303 подтверждено, что окисление красителей приводит к глубокой деструкции функциональных и хромофорных групп.

На рис. 3 представлена принципиальная схема очистки окрашенных вод, включающая стадии гетерогенного окисления, коагуляции продуктов окислительной деструкции на известковой воде при нейтрализации обесцвеченного раствора и последующую адсорбцию на активированном угле.

Можно предположить, что метод каталитического окисления реальных окрашенных сточных вод кислородом воздуха в присутствии железной стружки и пероксида водорода весьма перспективен. Однако при переходе от модельного эксперимента к реальным условиям следует ожидать изменения эффективности окислительных процессов, в первую очередь, по причине появления возможных побочных реакций, обусловленных наличием в реальных сточных водах веществ различной природы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере красителя основного тиазинового метиленового синего получены экспериментальные данные по окислительной деструкции его водных растворов. Определено, что при гетерогенном окислении на эффективность очистки воды от красителей влияет масса катализатора, время очистки, pH. Учитывая, что исследованный процесс окислительной деструкции красителей не обеспечивает достижения их ПДК, рекомендуется использовать данный способ как предварительную стадию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Родионов, А.И., Клушин, В.Н., Систер, В.Г. *Технологические процессы экологической безопасности*, Калуга: Изд-во Н.Ф. Бочкаревой, 2007, 800 с.
2. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., *Catal. Today*, 1999, vol. 53, no. 7, p. 51.
3. Xu, H-Y., Prasad, M., Liu, Y., *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 165, p. 1186.
4. Sum, O.S.N., Feng, J., Hu, X., and Yue, P.L., *Topics in Catal.*, 2005, vol. 33, p. 233.
5. ПНД Ф 14.1:2.100-97., *Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом*, М., 1997.
6. Лурье, Ю.Ю., *Аналитическая химия промышленных сточных вод*, М: Химия, 1984, 448 с.
7. РД 52.24.492-2006., *Массовая концентрация формальдегида в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с ацетилацетоном*, М., 2006.
8. ПНД Ф 14. 1:2. 50 – 96., *Определение массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой*, М., 1996.

Catalytic Oxidation of Methylene Blue Dye in the Presence of Oxygen Iron Filings and Hydrogen Peroxide

N. A. Ivantsova, A. A. Matveeva, and N. A. Timasheva

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia
e-mail: ivantsova.natalya@gmail.com*

Abstract—The results for the oxidative degradation of methylene blue with hydrogen peroxide in the presence of iron filings with the simultaneous supply of oxygen were obtained. There is complete destruction of the chromophore groups of dyes to the achievement of 99.9% purity. A basic scheme for treatment of colored waters, including the stage of heterogeneous oxidation, coagulation products of oxidative degradation in lime water at neutralizing the decolorized solution and subsequent adsorption on activated carbon, was offered.

Keywords: oxidation, dye, Fenton's reagent, purification, degradation.