



УДК 544.47:544.344:544.723.212

Сорбционные свойства железосиликатов, используемых как компоненты окислительной системы

Соловьева А.А., Лебедева О.Е.

Белгородский государственный университет, Белгород

Рёсснер Ф.

Ольденбургский университет, ФРГ

Поступила 11.01.2009

Аннотация

Получены сорбционные характеристики синтетических аморфных железосиликатов, используемых как компоненты окислительной системы. Показано, что в водном растворе 2,4-динитрофенола, содержащем пероксид водорода, в присутствии железосиликатов происходят как окислительная деструкция, так и адсорбция динитрофенола. При высоком, до 14 мас. %, содержании железа в железосиликате процесс деструкции динитрофенола становится преобладающим.

Ключевые слова: инактивация, сорбция, железосиликаты, динитрофенол, пероксид водорода

Sorption characteristics of synthetic amorphous ferrosilicates applied as components of oxidative system have been obtained. Both oxidative degradation and sorption of 2,4-dinitrophenol were shown to take place in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide and ferrosilicate. The process of degradation became predominant when iron content in ferrosilicate is increased up to 14 mass %.

Key words: inactivation, sorption, ferrosilicates, dinitrophenol, hydrogen peroxide

Введение

Окислительная деструкция органических загрязнителей в настоящее время рассматривается как альтернатива их биodeградации, особенно в случаях, когда биodeградация протекает медленно и неглубоко. Поиску окислительных систем посвящено значительное количество исследований. Так, перспективными считают окислительные системы на основе пероксида водорода, в которых из пероксида водорода генерируются радикальные частицы. Наиболее известные из таких систем – реактив Фентона, представляющий собой пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II), и система Раффа, где используется железо (III) [1-2]. Действие этих гомогенных систем изучено довольно подробно. Однако их существенным недостатком является введение ионов железа в очищаемую воду.

Большой интерес представляет разработка гетерогенной системы, действующей по аналогичному принципу: активация пероксида водорода происходит ионами железа, однако они находятся в твердой фазе и раствор не загрязняют. В литературе известны, например, работы, где в качестве твердого источника железа в процессе Фентона используют сапонитовые глины [3], в которых имеются способные к обмену на катионы железа. В работе [5] авторы использовали $\text{Fe(III)-Al}_2\text{O}_3$ катализатор для окисления красителя фиолетового в присутствии пероксида водорода и УФ-излучения; содержание железа в катализаторе составляло от 15 до 45%. Предпринимаются попытки использовать и другие твердые носители, в которых железо находится либо в катионообменном состоянии, либо в виде фазы оксида железа. Общими требованиями к твердым источникам железа для окислительно-деструктивных процессов являются устойчивость в окислительных средах, доступность для взаимодействия с пероксидом водорода, находящимся в растворе. Значительную роль играет и такой фактор, как сорбционная способность железосодержащей твердой фазы по отношению к субстрату: желательнее, чтобы вклад сорбции в совокупность всех протекающих в системе процессов был незначителен. Иными словами, оптимальным представляется гетерогенно-гомогенное протекание процесса: формирование гидроксидных радикалов происходит на поверхности, а окислительно-деструктивные процессы разрушения органических соединений протекают в растворе, при этом ионы железа в раствор не переходят.

В задачу настоящей работы входило получение сорбционных характеристик синтетических аморфных железосиликатов, проявивших себя как эффективные в процессе Раффа твердые источники железа, и оценка значимости сорбционных свойств для процесса окислительной деструкции динитрофенолов.

Эксперимент

В работе использовались 2,4-динитрофенол квалификации “чда”, пероксид водорода “медицинский”, точное значение концентрации которого определяли методом окислительно-восстановительного титрования перманганатом калия в кислой среде, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “хч”.

Синтезированы и исследованы 3 образца железосиликатов с различным содержанием железа. Железосиликаты синтезировали методом соосаждения компонентов из раствора при совместном гидролизе спиртового раствора тетраэтоксисилана и водного раствора хлорида железа. Во всех случаях мольное отношение тетраэтоксисилан:вода составляло 1:4 и массовое соотношение тетраэтоксисилан:спирт было 1:1.

Каталитическое окисление 2,4-динитрофенола протекало при комнатной температуре в водных растворах объемом 25 мл. Концентрация субстрата была одинаковой и составляла 0,25 ммоль/л, навеска железосиликата - 4 г/л, концентрация пероксида водорода 0,2 моль/л. За ходом процесса следили с помощью измерения оптической плотности раствора. Оптическую плотность измеряли на фотометре КФК-3-01 при длине волны 345 нм.

Сорбцию 2,4-динитрофенола из водного раствора на железосиликатах изучали в статических условиях при 22°C. Содержание 2,4-динитрофенола в растворе варьировалось от 0,015 до 0,350 ммоль/л, навеска железосиликата составляла 4 г/л. Поскольку окисление 2,4-динитрофенола протекает при pH 3,8, то и при изучении сорбции значение pH поддерживали равным $3,8 \pm 0,2$, при необходимости подкисляя

раствор азотной кислотой. Сорбционное равновесие в изучаемых системах устанавливалось в течение 4-х суток.

Удельная поверхность всех образцов железосиликатов была определена методом низкотемпературной адсорбции азота. Эксперимент проводился автоматически на установке AUTOSORB-1С, фирмы Quantachrome Corporation. Перед адсорбцией навеску образца нагревали до 300 °С в течение 3 часов в токе инертного газа.

Обсуждение результатов

Синтезированные образцы железосиликатов применяли в качестве твердых источников железа при разложении 2,4-динитрофенола пероксидом водорода в водном растворе. Характеристики образцов представлены в таблице 1. Можно отметить, что железосодержащие образцы обладают развитой удельной поверхностью. Степень превращения 2,4-динитрофенола, по всей вероятности, зависит как от содержания железа, так и от площади поверхности железосиликата. Наилучший результат достигается в присутствии образца с высоким содержанием железа и максимальным размером поверхности.

Таблица 1. Характеристики железосиликатных компонентов окислительной системы

Образец (содержание железа, мас.%)	Удельная поверхность, м ² /г	Степень превращения 2,4-динитрофенола за 1 сутки, %
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (5,31)	265	24,4
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (6,78)	211	14,0
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (14,00)	396	45,6

Описанные эксперименты позволили зафиксировать факт постепенного снижения концентрации динитрофенола в растворе в присутствии пероксида водорода и твердой добавки – железосиликата. Следовало оценить, в какой степени наблюдаемое снижение обусловлено именно окислительно-деструктивным превращением динитрофенола. Нельзя было исключать возможность адсорбции динитрофенола железосиликатами. В связи с этим сорбционные свойства железосиликатов были изучены более подробно.

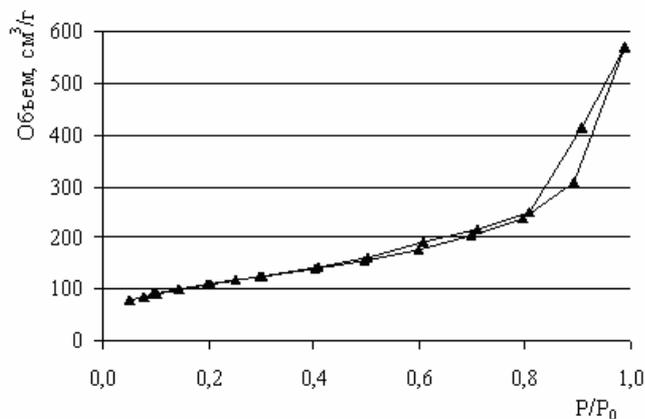


Рис. 1. Изотерма низкотемпературной адсорбции-термодесорбции азота на образце Fe₂O₃*SiO₂ (14,00)

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота однотипны для всех трех железосиликатов. Для примера на рис. 1 представлена изотерма для образца $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (14,00). Данный вид изотермы можно отнести к IV типу по классификации БДДТ [5]. Такой вид изотерм обычно свойственен твердым телам, имеющим мезопоры по классификации Дубинина. Кроме того, представленная изотерма образует петлю гистерезиса, по классификации Де Бура относящуюся к типу В, который характерен для щелеобразных пор.

По пористости и среднему размеру пор данные железосиликаты можно отнести к микропористо-мезопористым телам (рис. 2). Можно видеть, что у всех образцов вклад пор, доступных для молекулы динитрофенола, достаточно велик.

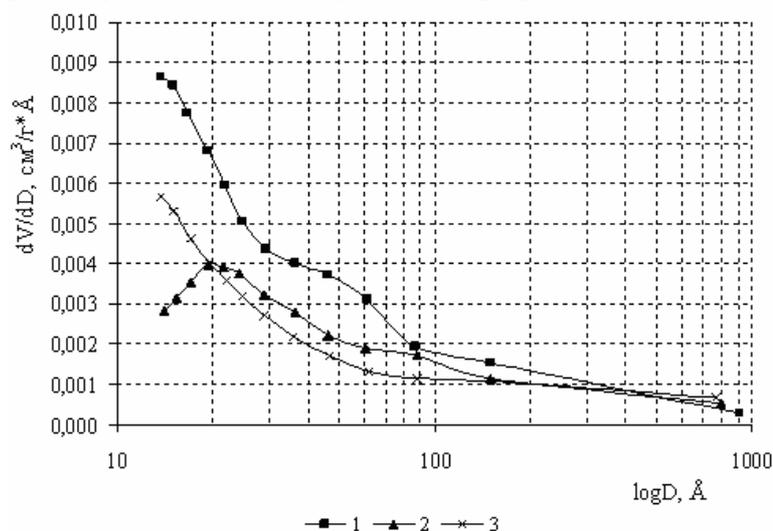


Рис. 2. Распределение пор по объему для железосиликатов: 1 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (14,00); 2 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (6,78); 3 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (5,31). V – объем пор, D – диаметр пор

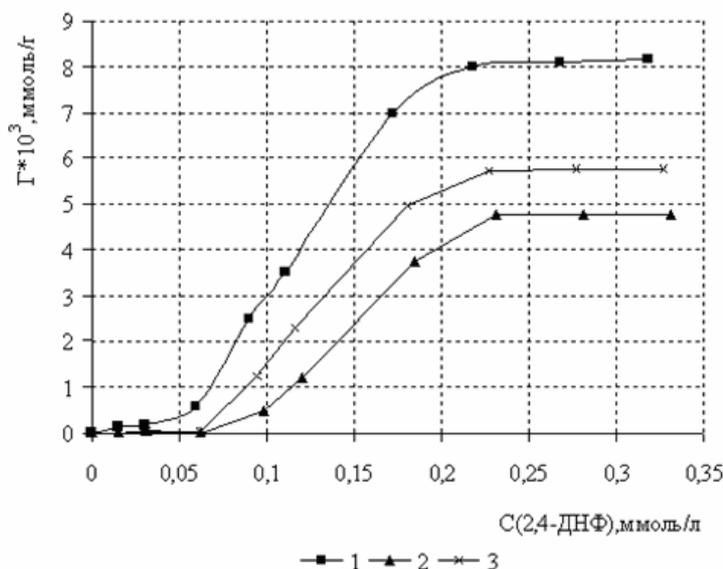


Рис.3. Изотермы адсорбции 2,4-ДНФ на различных железосиликатах: 1 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (14,00); 2 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (6,78); 3 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (5,31)

Таблица 2. Сорбционные характеристики железосиликатов

Образец (содержание железа, мас.%)	Удельная поверхность, м ² /г	Предельная адсорбция Γ_{∞} , мкмоль/г	Удельная адсорбция, мкмоль/м ²
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (14,00)	396	8,1	0,020
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (5,31)	265	5,8	0,022
Fe ₂ O ₃ *SiO ₂ (6,78)	211	4,8	0,023

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции 2,4-динитрофенола из водного раствора на железосиликатах. Все три изотермы подобны; предельная адсорбция динитрофенола для образцов увеличивается симбатно росту их удельной поверхности (табл. 2). В расчете на единицу площади поверхности предельная адсорбция для всех образцов практически одинакова, что свидетельствует об адсорбции на поверхностях одинаковой природы.

Из данных рис. 3 видно, что изотермы имеют S-образную форму. При малых концентрациях субстрата адсорбция близка к нулю, затем резко возрастает и достигает предельного значения. Вероятно, это связано с низким сродством молекул адсорбата с адсорбентом. В подобных случаях заполнение монослоя происходит в основном за счет взаимодействия между молекулами адсорбата на поверхности.

При концентрации динитрофенола в растворе 0,25 ммоль/л количество сорбированного динитрофенола составляет, в зависимости от образца железосиликата, от 7,5 до 13% от начального содержания динитрофенола в растворе. Существенно, что сорбционное равновесие устанавливается в течение примерно четырех суток. В то же время при окислительно-деструктивном превращении динитрофенола с участием пероксида водорода за сутки происходит уменьшение концентрации динитрофенола в системе на 12-50%. Таким образом, снижение концентрации 2,4-динитрофенола при действии гетерогенной окислительной системы, состоящей из пероксида водорода и железосиликата, обусловлено как деструктивными процессами, так и процессами сорбции динитрофенола на железосиликате. Для образца с высоким содержанием железа и развитой поверхностью процессы деструкции являются преобладающими.

Заключение

1. Показано, что в системе, содержащей водный раствор пероксида водорода и твердый аморфный микро-мезопористый железосиликат, может протекать окислительная деструкция динитрофенола.

2. Установлено, что величина предельной адсорбции 2,4-динитрофенола на железосиликатах зависит от размеров удельной поверхности и практически не зависит от содержания железа в образцах.

3. Показано, что снижение концентрации 2,4-динитрофенола при действии гетерогенной окислительной системы, состоящей из пероксида водорода и железосиликата, обусловлено как деструктивными процессами, так и процессами сорбции динитрофенола на железосиликате, причем вклад процессов деструкции возрастает с ростом содержания железа в образце.

Список литературы

1. Kavitha V., Palanivelu K. Degradation of 2-Chlorophenol by Fenton and Photo-Fenton Processes - A Comparative Study// Journal of Environmental Science and Health. 2003. V. A38. № 7. P. 1215–1231.
 2. Barbusinski K., K. Filipek K. Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater// Polish Journal of Environmental Studies. 2001. V. 10. № 4. P. 207-212.
 3. Ramirez J. H., Costa C. A., Madeira L. M., Mata G., Vicente M. A., Rojas-Cervantes M.L., Lo'pez-Peinado A.J., Marti'n-Aranda R.M. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay// Applied Catalysis B: Environmental. 2007. V. 71. P. 44–56.
 4. Muthuvel I., Swaminathan M. Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)–Al₂O₃ catalyst// Catalysis Communications. 2007. V.8. P. 981–986.
 5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. С.407.
-

Соловьева Анна Алексеевна – аспирант кафедры физической, коллоидной и органической химии БелГУ, тел: (4722) 30-11-51

Лебедева Ольга Евгеньевна – профессор кафедры физической, коллоидной и органической химии БелГУ. тел.: (4722)30-11-62

Рёсснер Франк – профессор, институт общей и прикладной химии, г.Ольденбург, ФРГ

Solovyeva Anna S. – post graduate of Faculty of Biology and Chemistry, Belgorod State University, e-mail: solovyeva@bsu.edu.ru

Lebedeva Olga E. – Professor of Belgorod State University, e-mail: OLEbedeva@bsu.edu.ru

Roessner Frank – Professor of Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oldenburg Institute of Pure and Applied Chemistry, Germany, E-mail: Frank.roessner@uni-oldenburg.de