

УДК 628.543 66.067.8.09

І.В. Косогіна, магістр,
І.М. Астрелін, д-р техн. наук, проф.,
Нац. техн. ун-т України "КПІ",
Н.А. Клименко, д-р хім. наук, проф.,
Ін-т колоїд. хімії води НАН України, м. Київ

ЗАСТОСУВАННЯ РЕАКТИВУ ФЕНТОНА ТА ЙОГО МОДИФІКАЦІЙ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ РОЗЧИНУ $Fe_2(SO_4)_3$, ЗАБРУДНЕНОГО ОРГАНІЧНИМИ ДОМІШКАМИ

І.В. Косогіна, І.М. Астрелін, Н.А. Клименко. Застосування реактиву Фентона та його модифікацій для очищення розчину $Fe_2(SO_4)_3$, забрудненого органічними домішками. Досліджено фізико-хімічні закономірності і механізм процесу окиснення реактивом Фентона та його модифікаціями розчину феруму сульфату (III), який утворюється в результаті кислотного розчинення ферумвмісного осаду, від жирних кислот та барвника. Встановлено, що при застосуванні каталітичної системи $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})]/MnO_2/УФ$ ступінь окиснення органічного вуглецю склав 99 % при тривалості процесу протягом 15 хв.

І.В. Косогіна, І.М. Астрелін, Н.А. Клименко. Использование реактива Фентона и его модификаций для очистки раствора $Fe_2(SO_4)_3$, загрязненного органическими примесями. Исследованы физико-химические закономерности и механизм процесса окисления реактивом Фентона и его модификациями раствора сульфата железа (III), образующегося в результате кислотного растворения железосодержащего осадка, от жирных кислот и красителя. Установлено, что при использовании каталитической системы $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})]/MnO_2/УФ$ степень окисления органического углерода составила 99 % при продолжительности процесса 15 мин.

І.В. Косогіна, І.М. Астрелін, Н.А. Клименко. Application of Phenton agent and its modifications for purification of solution $Fe_2(SO_4)_3$, polluted by organic impurities. Physical and chemical regularities and the mechanism of oxidation process by Phenton agent and its modifications of the solution of iron (III) sulphate formed as result of acid dissolution ferruginous sludge, from fatty acids and dyes are investigated. It is established, that in using the catalytic system $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})]/MnO_2/UV$ oxidation state of organic carbon has made 99 % at 15 minutes duration of the process.

Розчин феруму сульфату (III) утворюється в результаті кислотного розчинення сульфатною кислотою осадів очищення стічних вод (СВ), забруднених поверхнево-активними речовинами (ПАР) та барвниками різного типу, які утворюються в результаті коагуляційної обробки СВ ферумвмісним коагулянтом. Умови проведення реагентної обробки СВ, забруднених ПАР та барвниками, характерними для текстильної промисловості, та подальшого кислотного розчинення осадів водоочищення досліджено раніше [1, 2].

Отриманий розчин феруму сульфату (III) далі використовується у рециклі очищення нових об'ємів СВ і тому потребує доочищення від залишків ПАР та барвників, які частково переходять у розчин після процесу кислотного розчинення. Це дає змогу збільшити кількість циклів очищення СВ текстильних виробництв, не призводячи до вторинного забруднення СВ розчином відрегенованого коагулянту, що сприяє економічності та екологічності виробництва.

Оскільки розчин ферумвмісного коагулянту містить Fe^{3+} , доцільно для його окисної обробки застосовувати реактив Фентона $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})]$ та його модифікації, тому що використання водню пероксиду є екологічним і не призводить до вторинного забруднення оброблюваних систем [3].

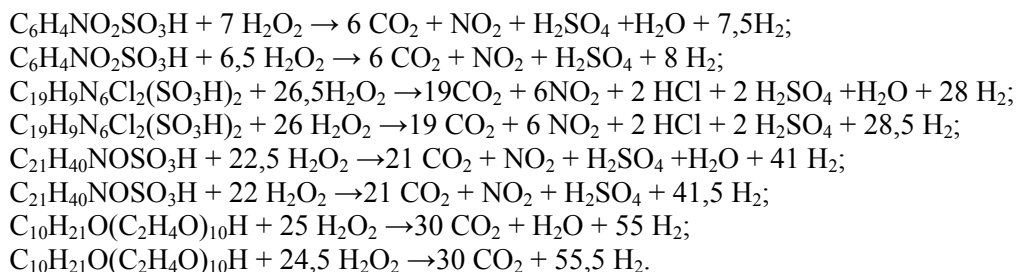
Для виконання експериментальної частини роботи використовували розчин феруму сульфату (III), забруднений жирними кислотами: м-нітробензолсульфоною кислотою — $C_6H_4NO_2SO_3H$; N-метилтауринатом жирної кислоти — $C_{21}H_{40}NOSO_3H$; сумішшю поліетиленг-

ліколевих ефірів синтетичних первинних спиртів фракції $C_{10}-C_{18}$, $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{10}H$ та барвником яскраво-червоним 5 CX — $C_{19}H_{11}O_3N_6S_2Cl_2Na_2$.

Дослідження процесу окиснення відрегенованого розчину феруму сульфату (III) від залишків органічної частини, які перейшли у розчин після кислотного розчинення осадів водоочищення, здійснювали на експериментальній установці (рис. 1). Установа складається з розкладача 5 з відокремленим внутрішнім циліндром 6, евакоколби 1, запірних кранів 2, 4, з'єднувального шланга 3, кожуха випромінювача 7 та УФ-лампи 8 з інтенсивністю випромінювання $I=5 \text{ Вт/м}^2$. В основу розробленого методу було покладено методику поглинання газу лугом з подальшим перерахунком отриманого CO_2 на вміст органічного вуглецю.

Відрегенований розчин коагулянту переносили у розкладач, а у відокремлену частину розкладача дозували водню пероксид з концентрацією 24 %. При цьому дотримувалось масове відношення $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]=48$. Розкладач приєднували до евакоколби, в якій знаходиться розчин натрію гідроксиду. Газ, що виділяється в результаті взаємодії відрегенованого розчину з водню пероксидом, барботує у евакоколбу. Вміст CO_2 в газі визначали відтитруванням соляною кислотою залишкового розчину з евакоколби. Для підвищення ступеня окиснення застосовували каталітичні системи: $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})]/УФ$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})]/TiO_2/УФ$ та $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})]/MnO_2/УФ$. УФ-обробку проводили на початку процесу окисної обробки протягом 30 хв.

В процесі проведення досліджень в якості робочої гіпотези запропоновано механізм процесу видалення органічної частини із розчину феруму сульфату (III) реактивом Фентона за схемою:



Для підтвердження запропонованого механізму окиснення жирних кислот та барвника, які перейшли у розчин після кислотної обробки осадів водоочищення у розчині ферумвмісного коагулянту до CO_2 та мінеральних кислот, досліджено процес окиснення методом поглинання вуглекислого газу лугом з подальшим перерахунком на вміст органічного вуглецю у зразку.

При застосуванні реактиву Фентона в системі $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ процес окиснення протікає дуже повільно. Так, при обробці розчину коагулянту протягом 8 годин ступінь окиснення склав лише 60 %. Це пов'язано з низькою реакційною здатністю Fe^{3+} та незначною кількістю утворених гідроксидних радикалів. 90 % окиснення органіки можна досягти протягом 26 год, що є незадовільним (рис. 2, крива 1). Тому досліджено процес окиснення реактивом Фентона під дією УФ-випромінювання (рис. 2, крива 2). Прискорення розкладу органічного вуглецю до CO_2 обумовлене фотовідновленням Fe^{3+} до активного Fe^{2+} . Якщо проводити процес за такими умовами: $[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 48$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})] = 36$, $[Fe^{2+}]:[Fe^{3+}] = 1:3$, $T = 298 \text{ K}$, $pH = 1$ та протягом 4 годин окисної обробки ступінь окиснення 92 % при обробці УФ-випромінюванням протягом 30 хв. Це обумовлено тим, що після появи каталітично-активних Fe^{2+} подальше утворення гідроксидних радикалів відбувається за радикально-ланцюговим механізмом [4].

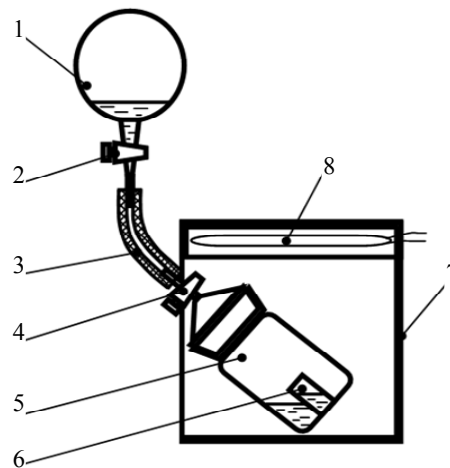


Рис. 1. Експериментальна установка для окисної обробки розчинів, забруднених ПАР та барвниками

Оскільки отриманий розчин коагулянту $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ далі використовується для очищення стічних вод, забруднених ПАР та барвниками у поєднанні із коагулянтом $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, доцільно дослідити вплив іонів Fe^{2+} на швидкість процесу окиснення. Встановлено, що додаткове внесення каталітично активного Fe^{2+} в систему $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]/\text{УФ}$ при $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]=36$, $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]=1:3$ призводить до зростання ступеню окиснення до 98 % за 2,5 години окисної обробки (рис. 2, крива 3). Це відбувається за рахунок різкого збільшення кількості гідроксид-радикалів та прискорення процесу диспропорціонування водню пероксиду іонами Fe^{2+} .

Введення оксидів перехідних металів TiO_2 та MnO_2 в окисну систему $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]/\text{УФ}$ сприяє прискоренню стадії утворення гідроксид-радикалів за рахунок фотоemisії електронів з поверхні перехідних металів [5]. Так, при внесенні в розчин феруму сульфату (III) порошку TiO_2 у кількості 500 мг/дм^3 ступінь окиснення складає 92 % вже за дві години при дії УФ-випромінювання, а при внесенні $100 \text{ мг/дм}^3 \text{ MnO}_2$ за одну годину — 91 %. Встановлено, що додаткове внесення каталітично активного Fe^{2+} в систему $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ або $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]/\text{MnO}_2/\text{УФ}$ сприяє повному окисненню органічного вуглецю за 30 та 15 хв, відповідно (рис. 3). Ефективність застосування оксиду MnO_2 пов'язана з виявленням каталітичної активності та більшої реакційної здатності до утворення гідроксидних радикалів у порівнянні із TiO_2 .

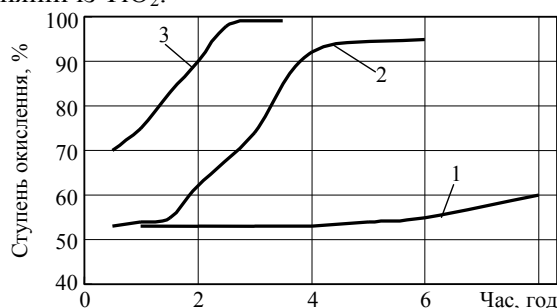


Рис. 2. Залежність ступеню вилучення органічного вуглецю від часу при застосуванні різних каталітичних систем: 1 — $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$; 2 — $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]/\text{УФ}$; 3 — $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]/\text{УФ}$

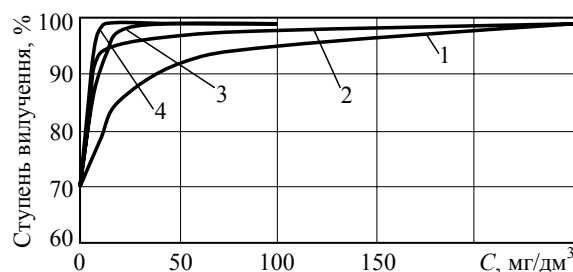
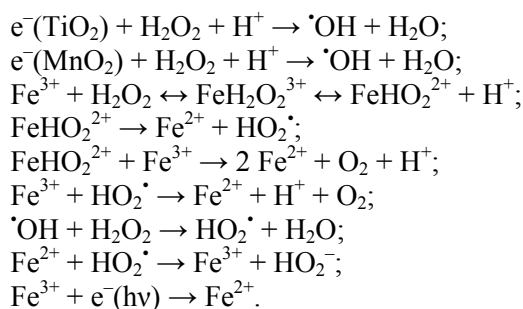


Рис. 3. Залежність ступеню вилучення органічного вуглецю від концентрації металу оксиду при застосуванні різних каталітичних систем: 1 — $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]/\text{TiO}_2/\text{УФ}$; 2 — $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]/\text{TiO}_2/\text{УФ}$; 3 — $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]/\text{MnO}_2/\text{УФ}$; 4 — $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]/\text{MnO}_2/\text{УФ}$

Механізм утворення окисних агентів у каталітичній системі $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]/\text{TiO}_2$ (MnO_2)/УФ з урахуванням існуючих літературних даних [4, 5] можна представити у такому вигляді:



За результатами проведених досліджень запропоновано механізм та встановлено умови проведення процесу окисної обробки розчину феруму сульфату (III) каталітичною системою $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]/\text{MnO}_2/\text{УФ}$. Ступінь окиснення склав 99 % через 15 хв обробки при відношенні $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})] = 36$, $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]=1:3$, внесенні $100 \text{ мг/дм}^3 \text{ MnO}_2$ і інтенсивності УФ-випромінювання 5 Вт/м^2 . Очищення розчину коагулянту від органічних домішок дозволяє збільшити кількість рециклів коагулянту, а отже сприяє створенню маловідходної технології очищення СВ.

Література

1. Kosogina, I. Regularities of low-waste technology of wastewater treatment by coagulation method / [I. Kosogina, I. Astrelin, N. Klimenko, A. Kontsevov] // Chemistry & Chem. Technology. — 2008. — Vol. 2, № 2. — P. 34 — 39.
2. Косогина, И.В. Исследование условий кислотного растворения железосодержащего осадка / И.В. Косогина, И.М. Астрелин, Н.А. Клименко // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2007. — № 6. — С. 53 — 56.
3. Вакуленко, В.Ф. Применение комбинированных окислительных процессов для очистки природных и сточных вод (Обзор) / В.Ф. Вакуленко // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2006. — № 6. — С. 47 — 58.
4. Соложенко, Е.Г. Применение каталитической системы H_2O_2 - Fe^{2+} (Fe^{3+}) при очистке воды от органических соединений / Е.Г. Соложенко, Н.М. Соболева, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. — 2004. — Т. 26, № 3. — С. 219 — 246.
5. Baracat, M.A. Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds / M.A. Baracat, J.M. Tseng, C.P. Huang // Appl. Catalysis. B: Environmental. — 2005. — Vol. 59. — P. 99 — 104.

Надійшла до редакції 4 лютого 2009 р.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.