

УДК 544.478.1 628.349.094.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И
СТАБИЛЬНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Cu-Fe СИЛИКАЛИТОВ В
ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**Баринов Д.С.^{1,2}, мл.науч.сотр., Чужайкин И.Д.², мл.науч.сотр., Орехов С.В.²,
к.х.н., доцентНаучный руководитель: Бондалетов В.Г.¹, д.т.н., профессор¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.
Томск²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.
Алексеева, г. Нижний Новгород

Проблема загрязнения водных объектов фенолом остается одной из наиболее важных экологических задач современной промышленности. Фенол является многотоннажным продуктом органического синтеза и обладает высокой токсичностью и устойчивостью к биodeградации, что обуславливает жесткие нормативы его содержания в сбрасываемых водах (не более 5 мг/л) [1]. Традиционные технологии очистки, включая биологическую очистку, адсорбцию и озонирование, зачастую не обеспечивают требуемой очистки сточных вод от органических загрязнителей или сопряжены с высокими эксплуатационными расходами и образованием вторичных отходов.

В связи с этим растет интерес к передовым процессам окисления (AOP), среди которых особое место занимает процесс Фентона, основанный на генерации высокоактивных гидроксильных радикалов. Однако использование растворимых солей железа в этом процессе приводит к трудности отделения и регенерации, а также загрязнению сточных вод. Решением этих проблем является переход к гетерогенному катализу, где активные центры иммобилизованы на поверхности твердого носителя.

Использование пористых цеолитных материалов, в частности силикалитов, позволяет совместить высокую окислительную активность с возможностью легкого отделения катализатора от реакционной смеси и его многократного использования. Введение второго переходного металла, например, меди, в железосодержащий силикалит способно усилить каталитический эффект за счет синергетического взаимодействия компонентов и расширения диапазона рабочих значений pH. Таким образом, разработка и исследование биметаллических гетерогенных силикалитов представляет собой перспективное направление в окислительном процессе очистки сточных вод.

Целью данной работы являлось получение медь-железосодержащих цеолитов с разным мольным соотношением железо : медь и оценка их каталитической активности в процессе окисления фенола с использованием пероксида водорода.

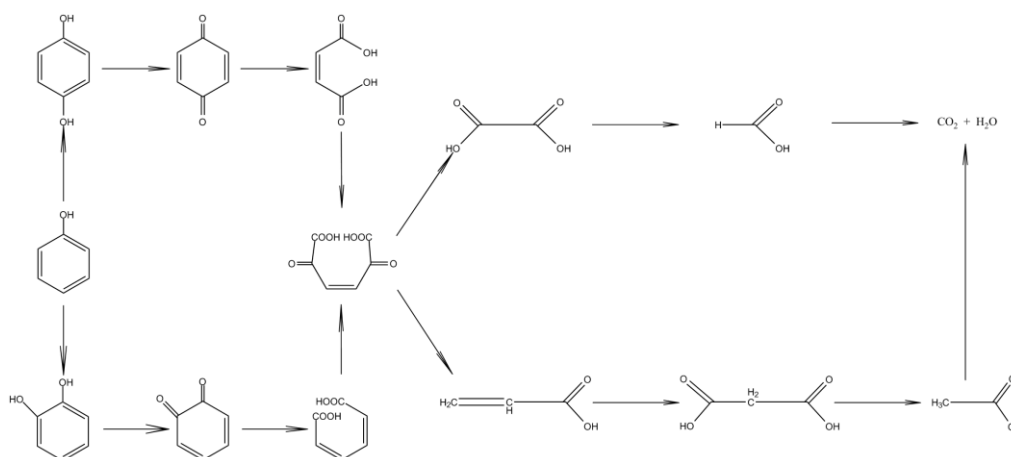


Рисунок 1. Механизм полного окисления фенола

Катализаторы были получены аналогично методике, описанной в [2]. В качестве источника меди и железа использовали нитрат железа (9 водный) и нитрат меди (3-х водный). Для оптимизации состава были синтезированы биметаллические силикалиты с мольными соотношениями $\text{Fe} : \text{Cu} = 1 : 0$; $1,5 : 0,5$; $1 : 1$; $0,5 : 1,5$; $0 : 1$. Для оценки эффективности гетерогенных каталитических систем в процессе Фентона проведено сравнение степени минерализации субстрата в процессе с гомогенным катализатором – сульфатом железа (II).

Условия проведения процесса: начальная концентрация фенола 0,2 % (мас.), содержание катализатора 5 г/л, температура реакции составляла 70 °С, мольное соотношение ПВ : фенол = 28 : 1, время реакции – 60 минут. Эффективность процесса оценивали по снижению химического потребления кислорода (ХПК). Химическое потребление кислорода определялось по методу, описанному в ПНДФ 14.1:2:3.100-97 [3]. Для удаления пероксида водорода перед измерением ХПК добавлялась каталаза. Результаты окисления фенольных сточных вод представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты каталитических испытания окисления фенола

Катализатор	ХПК ₀ , мг/л	ХПК _к , мг/л	Степень превращени я фенола, %	Степень минерали зации, %	Степень превраще ния ПВ, %	Выщелачиван ие металлов, мг/л
FeSO ₄	4400	1100	100	74,7	44,8	-
Fe-Sil-1	4400	490	100	88,5	100	Fe – 15
FeCuS (1,5:0,5)	4400	520	100	88,2	100	Fe – 10 Cu – 5
FeCuS (1,0:1,0)	4400	360	100	91,8	100	Fe – 5 Cu – 36
FeCuS (0,5:1,5)	4400	180	100	95,9	100	Fe – 2 Cu – 39
Cu-Sil-1	4400	1250	100	71,6	50,1	Cu – 26

Введение дополнительного количества меди в структуру железосодержащих силикалитов приводит к повышению степени

минерализации органического субстрата за счёт протекания параллельных реакций образования гидроксильных радикалов на центрах меди и железа. Наилучший показатель степени минерализации достигается на FeCuS-1 (0,5:1,5), составляющий 95,9 %, что позволяет сделать вывод о высокой эффективности данного катализатора. Для всех изученных биметаллических силикалитов характерна полная конверсия пероксида водорода. Данный факт подтверждает высокий окислительный потенциал системы, но при этом происходит неселективное разложение пероксида водорода. При этом для катализаторов, содержащих медь, происходит выщелачивание активных центров, что может приводить к снижению каталитической активности в процессе окисления фенола.

Для оценки стабильности катализатора выбран оптимальный катализатор FeCuS с соотношением компонентов 0,5 : 1,5, показавший наиболее высокий показатель очистки воды от фенола. Испытания на стабильность катализатора выполнялись при кислых (табл. 2) и нейтральных (табл. 3) значениях pH, при этом катализатор не восстанавливался между циклами.

Таблица 2 – Оценка стабильности FeCuS (0,5:1,5) в кислых условиях

Цикл	ХПК ₀ , мг/л	ХПК _к , мг/л	Степень превращени я фенола, %	Степень минерализа ции, %	Степень превращен ия ПВ, %	Выщелачивание металлов, мг/л
1	5000	300	100	94,0	97,0	Fe – 0,7 Cu – 50
2	5000	800	100	84,0	61,4	Fe – 0,4 Cu – 10
3	5000	1400	100	72,0	58,2	Fe – 0,2 Cu – 9
4	5000	1667	100	66,6	58,4	Fe – 0,4 Cu – 3

Результаты испытаний стабильности в кислых условиях показывают снижение степени минерализации с 94,0% до 66,6% за 4 цикла. Наблюдается значительное выщелачивание меди из структуры цеолита, что может влиять на снижение каталитической активности, тогда как выщелачивание железа остается на низком уровне. Это свидетельствует о том, что медь является более лабильным компонентом в кислой среде, что приводит к потере металлов с поверхности катализатора.

Таблица 3 – Оценка стабильности FeCuS (0,5:1,5) в нейтральных условиях

Цикл	ХПК ₀ , мг/л	ХПК _к , мг/л	Степень превращени я фенола, %	Степень минерализа ции, %	Степень превращен ия ПВ, %	Выщелачивание металлов, мг/л
1	5000	181	100	96,3	95,2	Fe – 0,8 Cu – 44
2	5000	1450	100	71,0	75,9	Fe – 0,8 Cu – 8
3	5000	1800	100	64,0	50,5	Fe – 0,4 Cu – 0,9
4	5000	2000	100	60,0	50,8	Fe – 0,6 Cu – 0,4

При работе в нейтральной среде наблюдается аналогичное снижение каталитической эффективности. При этом степень минерализации на 1 цикле оказывается выше (96,3 %), по сравнению с стабильностью в кислых условиях. Однако общее снижение степени минерализации для нейтральных условий более существенное. Выщелачивание металлов в раствор отличается от кислых условий, интенсивность вымывания меди постепенно уменьшается. Это может объясняться растворимостью образующихся соединений металлов от pH среды раствора.

Результаты экспериментов показали удовлетворительные результаты окисления фенола на биметаллических силикалитах в роли гетерогенных систем. Наилучшие результаты показал образец с соотношением $Fe : Cu = 0,5 : 1,5$, превышающие показатели классического гомогенного катализатора процесса Фентона. Тем не менее, несмотря на высокую активность и полное удаление загрязнителя, длительные испытания продемонстрировали снижение степени минерализации. Выщелачивание активных металлов в раствор, а также закоксовывание поверхности катализатора вносят существенный вклад в дезактивацию железомедьсодержащего силикалита. Снижение эффективности как в кислой, так и в нейтральной средах свидетельствует о недостаточной стабильности катализатора в длительных процессах и необходимости дополнительного закрепления активных центров на структуре силикалита.

Список литературы

1. Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 N 644 «О нормативах допустимых сбросов».
2. Патент № 2803369 РФ Способ получения иерархического железосодержащего силикалита с возможностью регулирования соотношения микро-мезопор для процесса полного окисления фенола пероксидом водорода: № 2022132982: заявл. 15.12.2022: опубл. 12.09.2023 / Чужайкин И.Д. Федосова М.Е., Федосов А.Е., Орехов С.В., Орехов Д.В. – 11 с.
3. ПНДФ 14.1:2:3.100-97 Методические указания по определению химического потребления кислорода в водах.