Химия

УДК 542.943-92

DOI: 10.21779/2542-0321-2016-31-4-84-91

А.Б. Исаев, М.А. Алиева, А.Ш. Шахабудинов, А.Х. Идрисова

Кинетика окисления азокрасителя хромового темно-синего реактивом фентона

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; abdul-77@yandex.ru

Исследовано влияние концентрации пероксида водорода и ионов железа (II) (реактива Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)) на кинетику окисления хромового темно-синего (ХТ). Окисление ХТ реактивом Фентона описывается на модели реакции псевдо-первого порядка. Исследовано влияние концентрации пероксида водорода и ионов железа (II) на константу скорости окисления ХТ. Показано, что с ростом концентрации пероксида водорода от 0,04 до 0,25 М в растворе увеличивается скорость процесса окисления красителя. Установлено, что степень обесцвечивания раствора ХТ при оптимальных концентрациях пероксида водорода 0,25 М и ионов железа 0,6 мг/л составляет 91 %.

Ключевые слова: кинетика, окисление, реактив Фентона, краситель, хромовый темно-синий.

Введение

Текстильная промышленность относится к числу влагоемких отраслей с образованием большого количества сточных вод. Сточные воды (СВ) предприятий текстильной промышленности, как правило, являются сильно окрашенными и содержат красители с высокой концентрацией, соединения хрома, поверхностно-активные вещества, взвешенные вещества и характеризуются высокими показателями химического потребления кислорода (ХПК). Предельно-допустимая концентрация (ПДК) для ряда красителей установлена на уровне 0,1 мг/л [1].

Наличие красителей в СВ ингибирует протекание процесса фотосинтеза и делает их токсичными по отношению к водной микрофлоре [2]. Основным показателем при разработке большинства красителей для текстильной промышленности является их устойчивость к различным окислителям, восстановителям и действию солнечного света. Это делает данный класс химических соединений трудно удаляемым при использовании обычных процессов очистки СВ [3, 4].

В настоящее время СВ текстильной промышленности считаются одними из наиболее загрязняющих природную среду, из всех отраслей промышленности [5]. Исходя из этого, разработка технологий очистки СВ текстильной промышленности и их повторное использование на производстве является важной экологической и ресурсосберегающей задачей.

Одним из основных показателей качества как СВ, так и вод, используемых в производственном цикле, является цветность [6]. Для повторного использования СВ необходимо полное удаление из них цветности для избегания цветовых вариаций текстиля в процессе его окраски.

Для очистки СВ текстильной промышленности используются различные методы. Среди них – современные окислительные процессы (advanced oxidation process), основанные на генерировании гидроксильного радикала ($\text{HO}\cdot$) по реакции ($\text{HO} + \text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $E_0 = 2,8$ В относительно водородного электрода сравнения, рассматриваются как эффективные [7, 8].

В различных работах для очистки СВ было использовано озонирование [9], окисление гипохлоритом натрия [10], пероксидом водорода при облучении УФ-светом [11], электрохимическое [12] и фотокаталитическое окисление [13].

Среди окислительных процессов использование реактива Фентона ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) для очистки СВ текстильной промышленности является одним из привлекательных направлений из-за его высокой окислительной способности и экономичности [14]. При использовании реактива Фентона происходит генерирование гидроксильных радикалов из пероксида водорода, где $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ выступают в качестве каталитической пары.

В работе [15] указано, что процесс окисления органических соединений реактивом Фентона соответствует реакции первого порядка. Однако в работе [16] отмечено, что процесс окисления реактивом Фентона должен соответствовать реакции второго порядка.

В литературе для протравных красителей, к которым относятся хромовые, не представлены сведения об исследовании кинетики их окисления реактивом Фентона. Исходя из этого в настоящей работе нами проведено исследование влияния концентрации пероксида водорода и ионов железа (II) на кинетику окисления красителя хромового темно-синего реактивом Фентона.

Рис. 1. Структурная формула красителя хромового темно-синего

Методика эксперимента

В качестве красителя при изучении кинетики окисления реактивом Фентона в работе был использован коммерчески доступный азокраситель хромовый темно-синий (disodium 3-[(Z)-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)diazenyl]-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonate), формула которого представлена на рис. 1.

Для исследования процесса окисления красителя ХТ в ряд стаканов объемом 200 мл вносили 50 мл раствора красителя и добавляли по 5 мл пероксида водорода с различной концентрацией. Растворы оставляли на 40 мин и далее измеряли их оптическую плотность на фотоэлектроколориметре КФК-2 в кюветах с толщиной 0,5 см при длине волны $\lambda = 400$ нм с учетом разбавления по заранее построенному градуировочному графику. Для построения зависимости изменения концентрации красителя ХТ от времени после добавления пероксида водорода оптическую плотность раствора красителя измеряли через каждые 10 мин до достижения 40 минут. При реализации варианта окисления красителя реактивом Фентона к раствору красителя добавляли различное количество хлорида железа (II). Хлорид железа (II) получали растворением восстановленного железа в соляной кислоте. Для определения погрешности экспериментальных исследований параллельно проводились 5 измерений.

Окисления хромового темно-синего осуществляли в открытой системе при температуре окружающей среды с поддержанием pH с помощью фосфатного буферного раствора.

Результаты и их обсуждение

Кинетика окисления органических соединений реактивом Фентона имеет сложный комплексный характер, связанный с протеканием множества последовательных и параллельных реакций в системе $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ [17]. Общая элементарная скорость реакции Фентона при окислении органических соединений может быть представлена следующим образом:

$$-\frac{dC_{XT}}{dt} = k \cdot C_{HO} \cdot C_{XT} + \sum_i K_{Ox_i} C_{Ox_i} C_{XT},$$

где C_{Ox_i} – концентрация других окисляющих агентов, которые образуются при протекании реакций разложения пероксида водорода [18]. Однако концентрация гидроксильных радикалов рассматривается как основная, поэтому для определения скорости реакции окисления красителя ХТ можно использовать следующее выражение:

$$-\frac{dC_{XT}}{dt} = k \cdot C_{HO} \cdot C_{XT}.$$

Концентрация активных частиц быстро достигает стационарного состояния в ходе протекания реакции Фентона, поэтому можно считать, что концентрация гидроксильных радикалов в растворе постоянная [19–21]. Исходя из этого выражение для определения скорости реакции окисления молекул красителя ХТ реактивом Фентона может быть представлено моделью реакции псевдо-первого порядка следующим образом [18]:

$$-\frac{dC_{XT}}{dt} = k_1 C_{XTt},$$

где: k_1 – наблюдаемая константа скорости, C_{XTt} – концентрация хромового темно-синего в момент времени t .

Выражение для определения скорости окисления ХТ по модели реакции псевдо-второго порядка может быть представлено в следующем виде [11]:

$$-\frac{dC_{XT}}{dt} = k_2 C_{XTt}^2.$$

Кинетика реакции окисления молекул ХТ реактивом Фентона была изучена с низкими его начальными концентрациями. За ходом реакции окисления ХТ следили по изменению его оптической плотности. Следовательно, уравнение, описывающее скорость реакции окисления ХТ реактивом Фентона, можно представить в следующем виде:

$$\ln D = \ln D_0 - k_1 \cdot t,$$

где D и D_0 – начальная и конечная оптические плотности раствора красителя хромового темно-синего.

Уравнение, описывающее скорость окисления ХТ реактивом Фентона по модели псевдо-второго порядка через оптическую плотность раствора, имеет следующий вид:

$$\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} = k_2 t.$$

На рис. 2 представлены кинетические кривые окисления молекул ХТ реактивом Фентона при различных концентрациях пероксида водорода. Пероксид водорода является окислителем в процессе окисления молекул красителя ХТ реактивом Фентона. Как

видно из рис. 2, увеличение концентрации пероксида водорода в растворе приводит к значительному увеличению скорости процесса окисления красителя.

Рис. 2. Зависимость оптической плотности красителя ХТ от времени при окислении реактивом Фентона при различных концентрациях пероксида водорода (М): 1 – 0,04; 2 – 0,08; 3 – 0,12; 4 – 0,25 ($C_{0,ХТ} = 100$ мг/л; $C_{Fe^{2+}} = 0,6$ мг/л; pH = 8,0; T = 293 К)

Значения величин константы скорости окисления ХТ реактивом Фентона были определены путем анализа кинетических кривых при различных начальных концентрациях пероксида водорода и красителя. Константу скорости для модели псевдо-первого порядка определяли по тангенсу угла наклона линейной зависимости полулогарифмических кинетических кривых окисления молекул красителя, а для модели псевдо-второго порядка – по зависимости $1/C$ от времени.

Для определения подходящей модели кинетики окисления ХТ реактивом Фентона был проведен регрессионный анализ полученных данных. Результаты анализа, полученные при оптимальных условиях эксперимента, приведены в таблице 1. Коэффициент регрессии для модели псевдо-первого порядка находится в диапазоне от 0,897 до 0,989 со средним значением 0,945, а для модели псевдо-второго порядка коэффициент регрессии находится в диапазоне от 0,858 до 0,997 со средним значением 0,924. Эти результаты показывают, что модель кинетики псевдо-первого порядка лучше описывает обесцвечивание раствора ХТ реактивом Фентона.

Таблица 1

Значение величин коэффициента регрессии и константы скорости псевдо-первого, псевдо-второго порядков ($C_{H_2O_2} = 0,04$ М; $C_{Fe^{2+}} = 0,6$ мг/л; pH = 8,0; T = 293 К)

Концентрация красителя, мг/л	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка	
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{мг/л} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2
10	0,0253	0,920	1,4953	0,858
20	0,0147	0,897	0,2284	0,878
50	0,0077	0,973	0,0395	0,966
100	0,0043	0,989	0,0110	0,997

Подбор условий окисления красителя ХТ реактивом Фентона определялся оптимальными параметрами протекания процесса. Степень обесцвечивания раствора ХТ увеличивается от 20 до 91 % при увеличении концентрации пероксида водорода от 0,04 до 0,25 М. Максимальное значение степени обесцвечивания раствора ХТ наблюдалось при концентрации пероксида водорода 0,25 М и ионов железа 0,6 мг/л. Увеличение степени обесцвечивания раствора связано с увеличением скорости окисления молекул красителя гидроксильными радикалами, образующимися при разложении пероксида водорода в присутствии ионов Fe^{2+} [22, 23].

Линейная зависимость константы скорости реакции от концентрации пероксида водорода, представленная на рис. 3, также подтверждает псевдо-первый порядок.

Рис. 3. Зависимость константы скорости окисления красителя ХТ от концентрации пероксида водорода ($C_{0\text{ХТ}} = 100$ мг/л; $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,6$ мг/л; $\text{pH} = 8,0$; $T = 293$ К)

Изменение концентрации ионов железа оказывает существенное влияние на образование гидроксильных радикалов при разложении пероксида водорода, и, следовательно, на скорость окисления молекул красителя ХТ [24]. Исходя из этого, нами было изучено влияние концентрации Fe^{2+} на константу скорости окисления красителя ХТ. Полученные данные представлены на рис. 4 в виде зависимости константы скорости реакции окисления ХТ от концентрации ионов железа (II).

Соли железа (II) вступают в реакцию с пероксидом водорода с образованием гидроксильных радикалов по следующей схеме [18]:

Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции окисления красителя хромового темно-синего от концентрации Fe²⁺ ($C_{0_{ХТ}} = 100$ мг/л; $C_{H_2O_2} = 0,25$ М; pH = 8,0; T = 293 К)

Значение константы скорости окисления молекул красителя ХТ реактивом Фентона проходит через максимум с ростом концентрации ионов железа (II). По-видимому, такой ход связан с быстрым окислением Fe²⁺ по реакции (1). Затем ионы Fe³⁺ снова восстанавливаются до Fe²⁺ также с образованием O₂ [18, 25, 26].

Гидроксильные радикалы могут реагировать с пероксидом водорода с образованием других радикалов, а также может протекать реакция рекомбинирования при взаимодействии двух гидроксильных радикалов [27]:

Ионы Fe²⁺ и радикалы образуются в ходе реакций по следующей схеме [27]:

Скорость протекания реакции (4) значительно меньше, чем у реакции (1). Следовательно, скорость окисления ХТ с ростом концентрации ионов железа (II) от 0,6 мг/л до 1,0 мг/л уменьшается.

Таким образом, проведенные нами исследования показывают, что реакция окисления красителя ХТ реактивом Фентона описывается моделью реакции псевдо-первого порядка как по концентрации красителя, так и по концентрации пероксида водорода. Окисление красителя протекает через образование гидроксильных радикалов при каталитическом разложении пероксида водорода. Максимальное значение константы скорости окисления молекул красителя ХТ наблюдается при концентрациях пероксида водорода, равных 0,25 М и Fe²⁺ 0,6 мг/л.

Литература

1. Зубарева Г.И., Варянин С.А. Глубокая очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности // Экология и промышленность России. – 2006. – № 2. – С. 16–17.
2. Fu Y., Viraraghavan T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review // Bioresource technology. – 2001. – Т. 79, № 3. – С. 251–262.
3. Киселёв А.М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов // Российский химический журнал. – 2002. – № 1. – С. 20–30.
4. Епишкина В.А., Архипова М.Б., Киселев А.М. О возможности снижения экологической нагрузки в процессах отделки текстильных материалов // Экология и промышленность России. – 2000. – № 4. – С. 58–69.
5. Александров В.И., Захарова А.А., Гембицкий П.А., Кручинина О.А., Салтыкова В.С. Очистка сточных вод предприятий легкой и текстильной промышленности от красителей // Кожевенно-обувная промышленность. – 2006. – № 2. – С. 5–6.
6. Vandevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies // J. Chem. Techn. Biotech. – 1998. – V. 72. – P. 289–302.
7. Orozcoa S.L., Bandala E.R., Arancibia-Bulnes C.A., Serranoc B., Suarez-Parra R., Hernandez-Perez I. Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ systems // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2008. – V. 198. – P. 144–149.
8. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery // Catal Today. – 1999. – V. 53 – P. 51–59.
9. Arslan I., Bacioglu I.A., Tuhkanen T. Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O₃, O₃/H₂O₂ and H₂O₂/UV processes // Environ. Technol. – 1999. – V. 20. – P. 921–931.
10. Исаев А.Б., Алиев З.М., Алиева М.А., Шахабудинов А.Ш., Идрисова А.Х. Кинетика окисления красителя хромового коричневого гипохлоритом натрия // Вестник ДГУ. Естественные науки. – 2016. – Вып. 1 – С. 87–92.
11. Daud N.K., Akpan U.G., Hameed B.H. Decolorization of Sunzol Black DN conc. in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study // Desalination and Water Treatment. – 2012. – V. 37. – P. 1–3. DOI: 10.1080/19443994.2012.661246.
12. Исаев А.Б., Алиев З.М. Электрохимическое окисление азокрасителей и анилина при повышенных давлениях кислорода // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2009. – Вып. 6. – С. 79–87.
13. Garcia-Segura S., Brillas E. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solarphotoelectro-Fenton: Decolorization, kinetics and degradation routes // Appl. Catal. B: Environ. – 2016. – V. 181. – P. 681–691.
14. Chacon J.M., Leal M.T., Sanchez M., Bandala E.R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process // Dyes and Pigments. – 2006. – V. 69. – P. 144–150.
15. Gallard H., De Laat T. Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ // Chemosphere. – 2001. – V. 42. – P. 405–413.
16. Guedes A.M., Madeira L.M., Boaventura R.A., Costa C.A. Fenton oxidation of cork cooking wastewater-overall kinetic analysis // Water Res. – 2003. – V. 37. – P. 3061–3069.
17. Pignatello J.J., Oliveros E., Mackay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. – 2006. – V. 36. – P. 81–84.

18. Nunez L., Garcia-Hortal J.A., Torrades F. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes // *Dyes and Pigments*. – 2007. – V. 75. – P. 647–652.
19. Behnajady M.A., Modirshahla N., Ghanbary F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V.148. – P. 98–102.
20. Wang S. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater // *Dyes and Pigments*. – 2008. – V. 76. – P. 714–720.
21. Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – V. B136. – P. 763–769.
22. Jian-Hui Sun, Sheng-Peng Sun, Guo-Liang Wang, Li-Ping Qiao. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process // *Dyes and Pigments*. – 2007. – V. 74. – P. 647–652.
23. Kang N., Lee D.S., Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols // *Chemosphere*. – 2002. – V. 47. – P. 915–924.
24. Malik P.K., Saha S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst // *Separation and Purification Technology*. – 2001. – V. 31. – P. 241–250.
25. Tunc S., Gurkan T., Duman O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of acid Red 66 and direct blue 71 from aqueous solution by Fenton process // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 181-182. – P. 431–442.
26. Tunc S., Duman O., Gurkan T. Monitoring the decolorization of acid Orange 8 and acid Red 44 from aqueous solution using Fenton's reagents by on-line spectrophotometric method: effect of operation parameters and kinetic study // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – V. 52. – P. 1414–1425.
27. Chamarro E., Marco A., Esplugas S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability // *Water Res.* – 2001. – V. 35. – P. 1047–1051.

Поступила в редакцию 25 октября 2016 г.

UDC 542.943-92

DOI: 10.21779/2542-0321-2016-31-4-84-91

Kinetics of the azodye chrome black-blue oxidation by Fenton process

A.B. Isayev, M.A. Aliyeva, A.Sh. Shakhbudinov, A.Kh. Idrisova

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiyev st., 43a; abdul-77@yandex.ru

The kinetics of azodye chrome black-blue (CB) oxidation by Fenton process is investigated in the article. The effect of hydrogen peroxide and iron ions (II) concentration to the kinetics of the oxidation CB are presented. The oxidation CB by Fenton process is described on the model of the pseudo-first-order kinetics. It is shown that the increasing of hydrogen peroxide concentrations from 0.04 to 0.25M increases the efficiency of dye oxidation. The degree of CB solution decoloration is 91 % at a concentration of 0.25 M hydrogen peroxide and iron ions 0.6 mg/l.

Keywords: *kinetics, oxidation, Fenton process, dye, chrome black-blue.*

Received 25 October, 2016