

УТИЛИЗАЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ПУТЕМ ЖИДКОФАЗНОГО ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© К. В. Трегубова¹, Т. И. Мищенко^{2,*}, В. В. Гуровский¹,
Д. А. Яценко², Н.В. Громов^{1,**}

¹ Новосибирский государственный технический университет,
630073, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, д. 20

² Институт катализа СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: *mti@catalysis.ru; **gromov@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 11 августа 2023 г.

После доработки 23 ноября 2023 г.

Принята к публикации 3 декабря 2023 г.

Исследован процесс деструкции красителя метиленового голубого из водных растворов методом жидкофазного пероксидного окисления в присутствии катализаторов $MeFe_2O_4$ ($Me = Mn, Co, Mg, Cu$), нанесенных на различные типы целлюлозы. Изучены текстурные и кислотные свойства катализаторов. Показано, что удельная поверхность катализаторов составляет $68\text{--}256\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, основной фазой катализаторов является $MeFe_2O_4$, кислотность водных суспензий катализаторов находится в области нейтральной и слабощелочной среды ($pH\ 7.3\text{--}9.4$). Среди испытанных катализаторов наибольшей эффективностью характеризовались $MnFe_2O_4/CMC$ (Cellulose MicroCrystalline — микрокристаллическая целлюлоза) и $MgFe_2O_4/ССН$ (Cotton Cellulose Hydrolyzed — гидролизованная хлопковая вата), при применении которых конверсия метиленового голубого достигала 98% к 3 ч реакционного времени. Высокая эффективность катализаторов $MnFe_2O_4/CMC$ и $MgFe_2O_4/CMC$ связана, по-видимому, с высокой удельной поверхностью, обеспечиваемой носителем микрокристаллической целлюлозой, и низким потенциалом ионизации Mg и Mn в структуре твердого оксида замещения.

Ключевые слова: жидкофазное пероксидное окисление; органический краситель; метиленовый голубой; перовскитоподобные катализаторы; ферриты; эффективность очистки

DOI: 10.31857/S0044461823050067; EDN: RMSTJW

В настоящее время особое внимание уделяется экологическим проблемам, связанным со сбросом устойчивых органических загрязнителей, в том числе органических красителей, в окружающую среду. Мировое производство различных красильных соединений оценивается в ~ 700 тыс. тонн в год [1, 2] с тенденцией ежегодного (в период 2022–2030 гг.) уве-

личения объема производства на 4.7%.* Красители широко используются в текстильных, кожевенных, печатных и других красильных производствах, утилизация отходов которых не обеспечивает полной

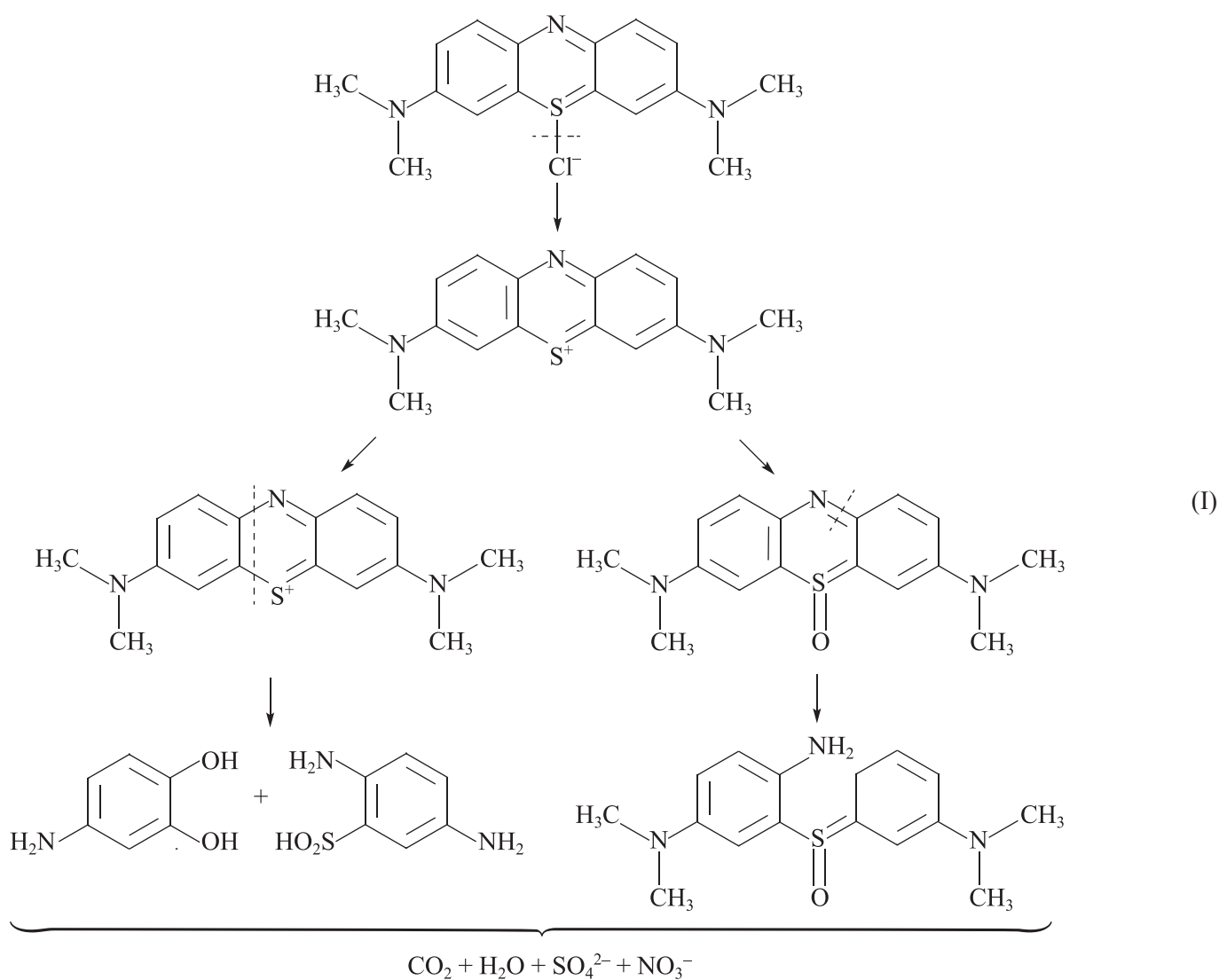
* <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/textile-dyes-market>

очистки сточных вод. К классическим методам очистки сточных вод относятся физические (фильтрация, ионный обмен, электролиз, адсорбция, коагуляция-флокуляция, мембранные способы разделения и др.) [3–5], биологические (с применением ферментов или микроорганизмов — бактерии, грибы, водоросли) [6], химические (фотохимические — процессы окисления с помощью ультрафиолетового света и фотокатализаторов; электрохимические; нефотохимические — озонирование, система Фентона) [7], нередко перечисленные методы применяются совместно. Однако перечисленные выше методы имеют ряд недостатков, среди которых можно особо отметить низкую эффективность, дорогостоящие расходные материалы, образование продуктов вторичного загрязнения и др. [7, 8]. Кроме того, предложенные методы не позволяют

проводить глубокую доочистку воды от загрязнителей в низких концентрациях.

Анализ научной литературы показал перспективность использования жидкофазного пероксидного каталитического окисления органических загрязнителей [9–11]. К преимуществам данного процесса относят возможность проведения реакции при низких температурах [12] и использовании экологичного окислителя (H_2O_2) [9, 13–16]. Проведение жидкофазного окисления органических соединений с использованием H_2O_2 позволяет разрушать загрязняющие вещества, например метиленовый голубой (МГ), с образованием CO_2 , H_2O , SO_4^{2-} , NO_3^- в качестве конечных продуктов реакции [17–19] (см. схему). Согласно литературным данным, первой стадией, как правило, является диссоциация МГ в водных раство-

Схема



рах на катион и анион Cl^- , далее следует частичное (связь —N=C) или полное расщепление по связям среднего кольца (—N=C и C—S=) с последующими превращениями интермедиатов с образованием продуктов полного распада [19].

Гомогенный катализ в присутствии растворимых солей железа [20, 21] часто используется в реакциях окисления органических загрязнителей, но имеет существенные недостатки: сложность регенерации катализатора, узкий диапазон pH процесса (<3). В связи с этим представляется перспективным создание твердых катализаторов [22]. Так, в работе [9] показана возможность пероксидного окисления красителя МГ в присутствии смешанного оксида MnFe_2O_4 , нанесенного на органический носитель — хлопковую целлюлозу. Авторами показана высокая эффективность катализатора, конверсия красителя МГ составляла 90% за 3 ч реакционного времени. Вопрос влияния состава твердого оксида замещения MnFe_2O_4 с введением вместо Mn^{2+} других металлов на эффективность предложенной каталитической системы не обсуждался. Однако исследования по введению металлов Mg, Co, Cu и других в состав ферритов показали успешное применение таких каталитических систем в процессах пероксидного окисления органических красителей [23]. При этом нами рассмотрена возможность использования в качестве носителя для каталитических систем MeFe_2O_4 /целлюлоза альтернативных типов целлюлозы, экономически более целесообразных для отечественных экологически ориентированных производств.

Научный интерес по созданию новых эффективных катализаторов с возможностью отделения их от сточных вод после удаления красителей делает актуальными исследования по изучению структур каталитических систем схожего характера, применимых с высокой результативностью в процессе пероксидного окисления метиленового голубого.

Цель работы — исследование пероксидного окисления метиленового голубого в присутствии катализаторов MeFe_2O_4 ($\text{Me} = \text{Mn, Co, Mg, Cu}$), нанесенных на целлюлозные носители различного происхождения.

Экспериментальная часть

При проведении исследований каталитического пероксидного окисления МГ использовались следующие вещества без предварительной очистки: микрокристаллическая целлюлоза (ч., АО «Вектон»), хлопковая вата (натуральный хлопок, ФГУП «НИИПМ»), концентрированная H_2SO_4 (ос.ч., ООО «СИГМАТЕК»), MnCO_3 (ч., ООО «АО Реахим»),

CoCO_3 (ч., ООО «АО Реахим»), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «АО Реахим»), MgCO_3 (77%, NaturalVitality CALM), HCl (ос.ч., ООО «СИГМАТЕК»), NaOH (98%, PA-ACS, Panreac), H_2O_2 (ос.ч., ООО «АО Реахим»), этиловый спирт (95%, АО «Кемеровская фармацевтическая фабрика»), TiCl_4 (ос.ч., ЗАО «Кристалл»), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «АО Реахим»).

Объектом исследования являлся органический краситель метиленовый голубой (ч.д.а., ООО «АО Реахим»).

Бидистиллированная вода H_2O , очищенная на установке Milli-Q (Millipore), использовалась для синтеза катализаторов и проведения каталитических испытаний.

При синтезе катализатора использовался искусственный воздух с содержанием 20% кислорода и 80% азота (1 сорт, ООО «Чистые газы плюс»). При определении кислотности суспензий катализаторов использовался аргон (в.ч., ООО «ПромГаз»).

Для приготовления носителя были выбраны два типа целлюлозы — микрокристаллическая и хлопковая вата. Носитель готовили в соответствии с методикой [9]. Были получены два образца суспензий гидролизованной целлюлозы ССН — Cotton Cellulose Hydrolyzed (гидролизованная хлопковая вата), СМСН — Cellulose MicroCrystalline Hydrolyzed (гидролизованная микрокристаллическая целлюлоза). Также был приготовлен образец носителя СМС (Cellulose MicroCrystalline — микрокристаллическая целлюлоза) без применения гидролиза, где микрокристаллическую целлюлозу смешивали с H_2SO_4 (6.4 мас%) (табл. 1).

Методика приготовления катализатора адаптирована из работы [9] и отличалась условиями автоклавирования (атмосфера искусственного воздуха, низкая частота перемешивания) и способом сушки катализаторов при комнатной температуре на воздухе. Массовая доля целлюлозы в катализаторе составляла 20 мас%. Для проведения синтеза навеску MnCO_3 диспергировали в гидролизате целлюлозы с помощью ультразвуковой ванны («Сапфир» ТТЦ) при частоте вибрации 40 кГц. Далее в раствор добавляли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и доводили кислотность реакционной смеси до значения pH 12. После 1 ч ультразвуковой обработки осадок отмывали H_2O до нейтрального значения pH промывных вод с периодическим центрифугированием (центрифуга Sigma 2-16P). Полученный осадок загружали в автоклав (Autoclave Engineers) с 70 мл H_2O на 4 ч при 150°C и давлении 10 атм искусственного воздуха, скорость перемешивания составляла $300 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Полученный образец центрифугировали и высушивали на воздухе.

Таблица 1
Состав приготовленных катализаторов MeFe_2O_4 /целлюлоза

Катализатор	Химический состав предшественников*	Носитель	
		аббревиатура	тип целлюлозы
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CCH}$	MnCO_3	CCH	Гидролизованная хлопковая вата
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMCH}$	MnCO_3	CMCH	Гидролизованная микрокристаллическая целлюлоза
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$	MnCO_3	CMC	Негидролизованная микрокристаллическая целлюлоза
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CCH}$	CoCO_3	CCH	Гидролизованная хлопковая вата
$\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CCH}$	MgCO_3	CCH	Гидролизованная хлопковая вата
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CCH}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CCH	Гидролизованная хлопковая вата
$\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$	MgCO_3	CMC	Негидролизованная микрокристаллическая целлюлоза

* При приготовлении всех катализаторов кроме указанных соединений использовался $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Катализаторы, содержащие Co, Cu и Mg, синтезированы аналогичным методом.

Таким образом, синтезировано 7 образцов катализаторов на основе разных активных компонентов и носителей. Все катализаторы, за исключением магниевого, обладали магнитными свойствами.

Текстурную характеристику катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции N_2 с использованием автоматического адсорбционно-анализатора удельной поверхности и пористости Autosorb-6B (Quantachrome Instruments) (табл. 2). Все образцы предварительно дегазировали в вакууме при 70°C .

Общий объем пор в случае всех исследованных катализаторов составлял $0.19\text{--}0.32 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Общая

поверхность пор катализаторов для Mn-содержащих катализаторов — $68\text{--}184 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и Co-содержащего катализатора — $86 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, у Cu-содержащего катализатора возрастала до $134 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а Mg-содержащие катализаторы обладали общей поверхностью пор $238\text{--}256 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Следует отметить, что при одинаковом активном компоненте и разных носителях наблюдалось снижение удельной поверхности в ряду $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC} \rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CCH} \rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMCH}$. Средний диаметр пор также имел существенный разброс значений в зависимости от состава образцов: диаметр пор Mn-содержащих катализаторов составлял $9\text{--}28 \text{ нм}$, средний диаметр пор Co-содержащего катализатора — 10.3 нм , а диаметр пор Cu- и Mg-содержащих катализаторов уменьшался до $3\text{--}6 \text{ нм}$.

Таблица 2
Текстурные и кислотные характеристики катализаторов

Катализатор/ носитель	Текстурные свойства			Кислотные свойства катализаторов	
	удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	удельный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	средний диаметр пор, нм	поверхностная кислотность катализаторов $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$	кислотность реакционной смеси $\text{pH}_{\text{суспензии}}$
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CCH}$	147	0.31	8.46	6.8	7.3
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMCH}$	68	0.29	17.3	7.0	7.4
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$	184	0.32	28.8	7.1	7.5
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CCH}$	86	0.22	10.3	7.5	7.4
$\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CCH}$	238	0.19	3.16	9.3	9.1
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CCH}$	134	0.20	5.9	9.0	7.7
$\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$	256	0.19	2.89	9.4	9.4
CCH	2	0.02	27.9	Нет данных	Нет данных
CMCH	4	0.03	15.4	Нет данных	Нет данных
CMC	4	0.02	11.6	Нет данных	Нет данных

Общий объем пор в образцах носителей ССН и СМСН и СМС составлял $0.02\text{--}0.03\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$. Общая поверхность пор носителей составляла $2\text{--}4\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Характеристикой соотношения кислотно-основных центров поверхности катализаторов, определяющей кислотность образца, может служить значение точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$), определяемой методом массового титрования (метод Зёрнсена–де Брюина).^{*} Влияние кислотности катализатора на кислотность реакционной смеси определяли по pH суспензий катализаторов. Суспензии готовили смешиванием 3 мг катализатора с 9.3 мл H_2O в пропорциональном соотношении, аналогичном реакционной смеси в экспериментах. Установившееся постоянное значение pH считалось значением $\text{pH}_{\text{суспензии}}$ (табл. 2). Наибольшие значения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ (9.3–9.4) наблюдались у Mg-содержащих образцов. Величина $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ остальных катализаторов уменьшалась в следующем порядке: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ССН} \rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМС} \rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМСН} \rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ССН}$. Кислотность реакционной среды в присутствии Mn-содержащих катализаторов близка к нейтральной, а Co- и Mg-содержащие катализаторы смещали pH реакционной среды в щелочную область (pH 7.7–9.4).

Методом рентгенофазового анализа (РФА) был исследован фазовый состав композитных материалов (рис. 1). Дифракционные картины получены на порошковом дифрактометре X'TRA [Thermo, вертикальный гониометр θ/θ -геометрии, фокусировки по методу Брэгга–Брентано, линейный полупроводниковый детектор (DECTRIS MYTHEN2)]. Источник излучения — рентгеновская трубка с медным анодом, средняя длина волны излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$).

Основной фазой всех образцов являлся твердый раствор замещения MeFe_2O_4 , где Me — Mn, Mg, Co или Cu. Зафиксировано образование фаз Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{MnO}(\text{OH})$ (в Mn-содержащих образцах). В катализаторах $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ССН}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМСН}$ и $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМС}$ доля фазы MeFe_2O_4 составляла 77, 78 и 64% соответственно, при этом доля фазы Fe_2O_3 возрастала в ряду 11, 16 и 23%.

Исследование каталитической активности приготовленных катализаторов в процессе окисления красителя метиленового голубого пероксидом водорода в водной среде проводили в каталитической установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 2.

^{*} Иконникова К. В., Минакова Т. С., Саркисов Ю. С. Теория и практика pH -метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие // Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. С. 85. <http://www.elibrary.ru/titkej>

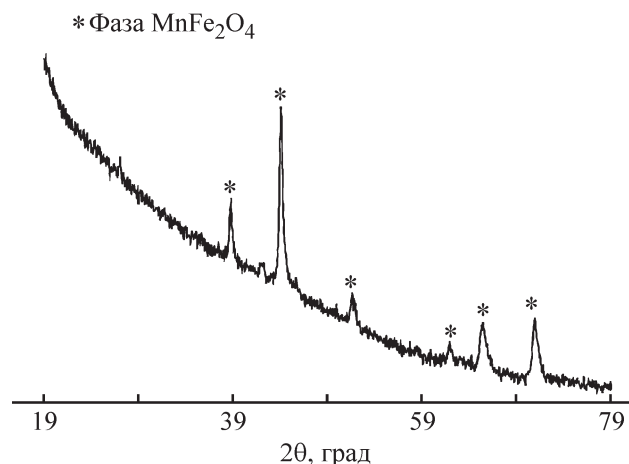


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ССН}$.

В стеклянный реактор загружали растворы красителя МГ объемом 75 мл и 18 мл H_2O_2 с концентрациями МГ — $0.02\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ и H_2O_2 — $1.7\text{ ммоль}\cdot\text{мл}^{-1}$. Затем в реакционную смесь добавляли 30 мг катализатора (концентрация катализатора $0.32\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$), фиксировали отсчет времени реакции.

Реакцию проводили при постоянной температуре 20°C (KRIO-VT-01, ООО «Торговый дом Термэкс») и перемешивании $700\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$. Для контроля конверсии красителя и H_2O_2 из реактора периодически отбирали пробы через 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 и 180 мин, проба 0 мин — до добавления катализатора.

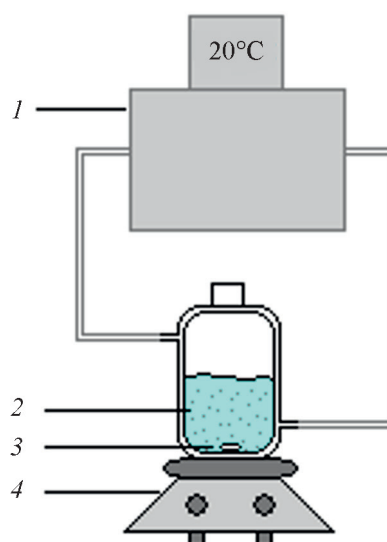


Рис. 2. Принципиальная схема каталитической установки пероксидного окисления метиленового голубого. 1 — циркуляционный термостат, 2 — реактор с рубашкой охлаждения, 3 — мешалник, 4 — магнитная мешалка.

Количественное содержание красителя и H_2O_2 определяли спектрофотометрически (UVIKON 923, Kontron Instruments). Для анализа H_2O_2 аликвоту реакционного раствора смешивали с этиловым спиртом в объемном соотношении 1:1 и добавляли раствор TiCl_4 ($700 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ 2 М H_2SO_4).

Эффективность катализатора оценивали по частоте оборотов катализатора для времени реакции 20 мин ($\text{TOF}, \text{г}_{\text{в-ва}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$).

Оптимизацию условий процесса пероксидного окисления метиленового голубого проводили в присутствии катализатора $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМС}$, определяли влияние температуры, загрузки катализатора и исходного содержания окислителя H_2O_2 .

Обсуждение результатов

Каталитическое действие предложенных систем подтверждено проведением холостого опыта, в котором конверсия красителя через 3 ч составляла 3.1% (табл. 3), и опыта по адсорбции красителя. Так, при использовании катализатора $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМС}$ наблюдалась необратимая сорбция метиленового голубого, значение которой не превышало 6% в течение 300 мин. Степень превращения метиленового голубого зависела от используемого носителя и уменьшалась в ряду $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ССН} \sim \text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМС} > \text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМСН}$. Следует отметить, что скорость реакции на катализаторе $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМС}$ в 1.5 раза выше, чем на $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ССН}$ (табл. 4), при этом конверсии метиленового голубого ко времени контакта 180 мин были близки, незначительно превышая 92%.

Согласно полученным результатам, лучшим носителем катализатора является микрокристалличе-

ская целлюлоза. В процессе пероксидного окисления метиленового голубого в присутствии катализатора $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМС}$ конверсия МГ уже к 40 мин реакционного времени была близка к 75% и к 180 мин достигала 92.8%. Однако следует отметить, что на катализаторе с носителем ССН, несмотря на пониженные значения конверсии МГ 52% ко времени 40 мин, степень превращения МГ к 180 мин реакционного времени достигала 92.4%, что близко по значению к каталитической системе на основе носителя СМС.

Исследовалось влияние замены Mn (в MnFe_2O_4) на Cu, Co и Mg в каталитических системах с носителем ССН. Наибольшей активностью обладали марганцевый и магниевый образцы. Степень превращения красителя к 3 ч реакционного времени составляла 91–93% (табл. 3). Эффективность катализаторов снижалась в ряду $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ССН} > \text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{ССН} > \text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ССН} > \text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ССН}$.

Данные о скорости превращения метиленового голубого, TOF и конверсии красителя и H_2O_2 приведены в табл. 4. Сравнение эффективности катализаторов на основе MnFe_2O_4 на носителях различной природы выявило взаимосвязь степени превращения МГ и удельной поверхности каталитических систем.

Сравнение эффективности катализаторов близкого химического состава показало значительное влияние текстурных характеристик исследованных в работе катализаторов на конверсию МГ (табл. 4). Отмечено снижение TOF в ряду $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМС} \rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ССН} \rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМСН}$. Наибольшее значение TOF метиленового голубого отмечено в присутствии композита $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМС}$, обладающего наиболее развитой поверхностью ($S_{\text{уд}} = 184 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). При применении

Таблица 3

Конверсия МГ в процессе пероксидного окисления в присутствии катализаторов $\text{MeFe}_2\text{O}_4/\text{целлюлоза}$

Условия эксперимента: МГ — $0.02 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, H_2O_2 — $1.7 \text{ моль} \cdot \text{мл}^{-1}$, 30 мг катализатора, 20°C

Катализатор	Конверсия, %, при времени реакции, мин			
	40	80	120	180
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ССН}$	52.2	76.5	86.7	92.4
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМСН}$	58.5	70.9	79.3	81.8
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{СМС}$	75.1	87.0	89.8	92.8
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ССН}$	18.2	20.9	25.2	29.6
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ССН}$	24.2	35.1	38.3	47.8
$\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{ССН}$	49.0	79.8	85.9	91.2
$\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{СМС}$	49.0	79.8	85.9	91.9
Без катализатора*	—	—	—	3.10

* Конверсию не определяли при этих временах контакта.

Таблица 4

Скорость реакции процесса, конверсия и число превращений (TOF) МГ и H₂O₂ через 20 и 180 мин реакционного времени

Катализатор	τ = 20 мин				τ = 180 мин		
	скорость реакции превращения МГ, 10 ⁻⁸ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	число превращений МГ, 10 ⁻³ г _{МГ} ·г _{кат} ⁻¹ ·ч ⁻¹	число превращений H ₂ O ₂ , г _{H₂O₂} ·г _{кат} ⁻¹ ·ч ⁻¹	конверсия МГ, %	конверсия H ₂ O ₂ , %	конверсия МГ, %	конверсия H ₂ O ₂ , %
MnFe ₂ O ₄ /CCH	1.5	61.3	102	30.8	17.3	92	21.9
MnFe ₂ O ₄ /CMCH	1.5	47.7	64	37.4	10.9	82	21.9
MnFe ₂ O ₄ /CMC	3.0	109.5	121	58.3	22.9	93	52.1
CoFe ₂ O ₄ /CCH	0.8	39.6	Нет данных	17.3	Нет данных	30	Нет данных
MgFe ₂ O ₄ /CCH	1.7	69.4	Нет данных	35.8	Нет данных	91	Нет данных
CuFe ₂ O ₄ /CCH	0.9	44.4	27	19.2	6.6	48	48.5
MgFe ₂ O ₄ /CMC	2.8	106.1	70	47.9	4.82	91.9	6.13
MnFe ₂ O ₄ /CNC*	~1.3	~43	Нет данных	~27	Нет данных	~92	Нет данных

* Данные получены в [9].

катализатора MnFe₂O₄/CCH, удельная поверхность которого равна 147 м²·г⁻¹, наблюдали уменьшение величины TOF в 1.8 раза по сравнению с процессом в присутствии композита MnFe₂O₄/CMC. Наименьшей эффективностью отличалась каталитическая система MnFe₂O₄/CMCH с S_{уд} = 68 м²·г⁻¹, значение TOF красителя снижалось в 2.3 раза по сравнению с MnFe₂O₄/CMC.

Выявлено влияние Me в составе композитов твердых оксидов замещения MeFe₂O₄/CCH (Me = Mn, Mg, Co, Cu) на эффективность каталитических систем в процессе пероксидного разложения МГ (табл. 4). Наиболее каталитически активными являлись Mg- и Mn-содержащие катализаторы, энергии ионизации Mg и Mn равны 1451 и 1501 кДж·моль⁻¹ соответственно. Энергия ионизации Co составляет 1648 кДж·моль⁻¹, Cu — 1958 кДж·моль⁻¹. TOF метиленового голубого в присутствии катализаторов уменьшалось с ростом энергии ионизации металла, входящего в состав катализатора, TOF_{МГ} снижалось в ряду MgFe₂O₄/CCH > MnFe₂O₄/CCH >> CuFe₂O₄/CCH > CoFe₂O₄/CCH.

Наибольшая скорость реакции наблюдалась в присутствии катализаторов MnFe₂O₄/CMC и MgFe₂O₄/CMC, также данные катализаторы обеспечивали наибольшие значения конверсии МГ и TOF_{МГ}, что свидетельствует о высокой скорости разложения МГ (табл. 4). В присутствии катализатора MgFe₂O₄/CMC отмечался низкий расход H₂O₂ при высоком значении конверсии МГ. Лучшим носителем являлся CMC, а

лучшими активными компонентами — марганец и магний.

Каталитические системы MnFe₂O₄/CMC и MgFe₂O₄/CMC сопоставимы по эффективности с образцом MnFe₂O₄/CNC, носителем в котором являлась гидролизованная нанокристаллическая целлюлоза. Однако значения скорости превращения метиленового голубого и TOF_{МГ} в присутствии катализаторов MnFe₂O₄/CMC и MgFe₂O₄/CMC в 2 раза выше, чем аналогичные результаты, представленные в работе, что свидетельствует о более быстрой деструкции

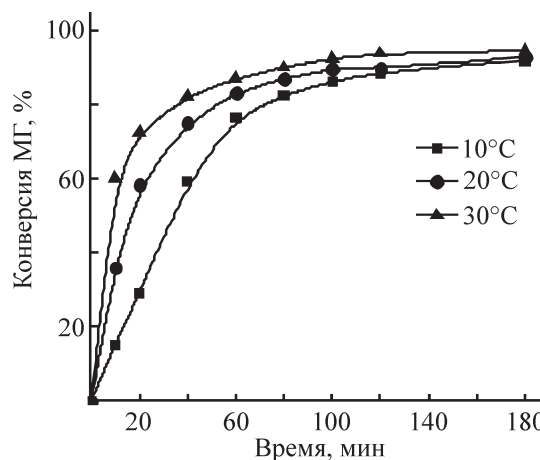


Рис. 3. Зависимость конверсии метиленового голубого от температуры в процессе жидкофазного пероксидного окисления МГ в присутствии MnFe₂O₄/CMC.

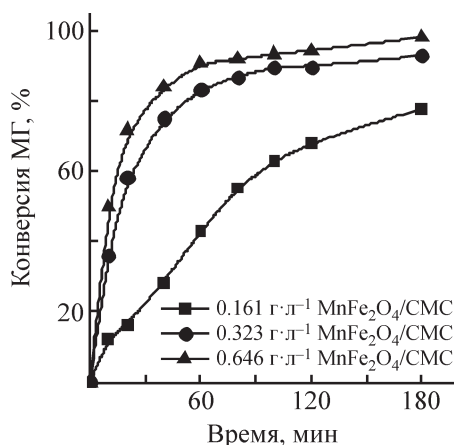


Рис. 4. Зависимость конверсии МГ от времени в процессе пероксидного окисления в присутствии катализатора $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ при варьировании навески катализатора.

красителя с применением композитов $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ и $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$.

При варьировании температуры от 10 до 30°C скорость реакции с повышением температуры возрастала. Так, в первые 10 мин с момента начала процесса конверсия МГ в условиях температуры 10°C незначительно превышала 15%, при 20°C достигала 36%, увеличение температуры до 30°C приводило к степени превращения МГ свыше 60%. Однако ко времени реакции 180 мин конверсии метиленового голубого были близки и составляли 92–93% (рис. 3).

Исходная загрузка H_2O_2 в реакционной смеси варьировалась: 1.7, 0.85 и 0.425 ммоль·мл⁻¹. В присутствии катализатора $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ конверсия МГ была близка к 98% к 3 ч эксперимента при начальной концентрации H_2O_2 0.85 и 0.425 ммоль·мл⁻¹. Лишь при высокой загрузке окислителя степень обесцвечивания МГ была чуть меньше и составила 93%.

Изменение загрузки катализатора оказывает существенное влияние на степень превращения красителя (рис. 4). С увеличением концентрации катализатора эффективность процесса значительно возрастает. Наиболее высокое значение конверсии МГ 98% достигнуто при увеличении концентрации катализатора до 0.646 г·л⁻¹. Снижение концентрации катализатора до 0.161 г·л⁻¹ в исходной реакционной смеси привело к значительному уменьшению значений скорости реакции и конверсии красителя (77%).

Таким образом, наиболее перспективными условиями проведения каталитической окислительной деструкции красителя МГ в присутствии каталитической системы $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ являются: концентрация окислителя (H_2O_2) — 0.425 моль·л⁻¹, температура процесса — 20°C, концентрация катализатора — 0.646 г·л⁻¹.

Выводы

В ходе работы определены наиболее эффективные катализаторы на основе микрокристаллической целлюлозы с Mn и Mg в структуре твердого оксида замещения. Катализаторы обеспечивали высокую степень деструкции красителя метиленового голубого в процессе пероксидного окисления. Определены перспективные условия утилизации метиленового голубого в присутствии $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$. Выявлено, что меньший расход H_2O_2 наблюдается в присутствии катализатора $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$. Высокая активность катализаторов $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ и $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ связана, по-видимому, с развитием высокой удельной поверхности и с пониженным потенциалом ионизации металлов Mg и Mn в твердом оксиде замещения.

Таким образом, показано, что микрокристаллическая целлюлоза является лучшим носителем каталитической системы $\text{MeFe}_2\text{O}_4/\text{целлюлоза}$ среди гидролизованных целлюлоз микрокристаллической (СМЧ) и хлопковой ваты (СХ), Mg и Mn — лучшими компонентами в твердом оксиде замещения по сравнению с Cu и Co и обеспечивают высокую эффективность катализаторов в процессе окислительной деструкции метиленового голубого.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание Института катализа СО РАН, проект FWUR-2024-0036) и тематического плана НИР НГТУ (проект № ТП-ИПЭ-1_23).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

К. В. Трегубова — проведение экспериментов, подбор условий оптимизации процесса; Т. И. Мищенко — синтез катализаторов, расчеты и систематизация результатов; В. В. Гуровский — синтез катализаторов, проведение экспериментов; Н. В. Громов — постановка задачи, выбор типа образцов целлюлозы и активных компонентов для введения в структуру каталитических систем, выбор условий автоклавирования катализаторов; Д. А. Яценко — рентгенофазовый анализ катализаторов.

Информация об авторах

Трегубова Карина Витальевна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-2722-6506>

Миценко Татьяна Ивановна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-2939-1491>

Гуровский Виктор Владимирович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6297-8547>

Яценко Дмитрий Анатольевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5331-0166>

Громов Николай Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3457-5104>

Список литературы

- [1] *Oladoye P. O., Ajiboye T. O., Omotola E. O., Oyewola O. J.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater // *Results Eng.* 2022. V. 16. P. 100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
- [2] *Khan M. D., Singh A., Khan M. Z., Tabraiz S., Sheikh J.* Current perspectives, recent advancements, and efficiencies of various dye-containing wastewater treatment technologies // *J. Water Proc. Eng.* 2023. V. 53. P. 103579. <https://doi.org/10.1016/j.jwpre.2023.103579>
- [3] *Пыркова М. В., Чупартинова Э. М.* Очистка различными сорбентами остаточных красильных ванн, содержащих катионные красители // *Новое в технике и технол. текстил. и лег. пром-сти.* 2013. С. 400–402. <https://www.elibrary.ru/ostclu>
- [4] *Третьякова А. Е., Черногорцев Е. А., Сафонов В. В.* Исследование условий очистки сточных вод от водорастворимых красителей с помощью волокнообразующих полимеров // *Технол. текстил. пром-сти.* 2016. № 2. С. 127–132. <https://www.elibrary.ru/vvvwft>
- [5] *Свергузова С. В., Шайхиев И. Г., Хунади Л., Алейникова Н. А., Бомба И. В.* Извлечение красителя метиленового голубого измельченной кожурой арахиса // *Безопасн., защита и охрана окруж. прир. среды: фундам. и прикл. исслед.* 2019. Т. 1. С. 238–245. <https://www.elibrary.ru/sfxzuj>
- [6] *Гончарова Е. Н., Новикова А. М.* Биологическая очистка сточных вод с помощью водорослей // *Наукоемкие технол. инновац.* 2016. Т. 6. С. 24–28. <https://www.elibrary.ru/ymertf>
- [7] *Сатыбалдиева Ж. К., Садыгалиева Г. К.* Очистка промышленных сточных вод от красителей // *Вест. Кыргыз. гос. ун-та строит. трансп. архитект. им. Н. Исанова.* 2011. Т. 1. С. 140–144. <https://www.elibrary.ru/wkezhb>
- [8] *Булдакова А. М.* Современные методы очистки сточных вод: недостатки и преимущества применения // *Разв. совр. молод. науки: опыт теор. эмпирич. анализа.* 2021. С. 130–136. <https://www.elibrary.ru/xalaax>
- [9] *Zhan Y., Meng Y., Li W., Chen Z., Yan N., Li Y., Mouyou T.* Magnetic recoverable MnFe₂O₄/cellulose nanocrystal composites as an efficient catalyst for decomposition of methylene blue // *Ind. Crops Products.* 2018. V. 122. P. 422–429. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.043>
- [10] *Пай З. П., Бердникова П. В., Толстиков А. Г., Хлебникова Т. Б., Селиванова Н. В.* Межфазное каталитическое окисление органических соединений пероксидом водорода в присутствии пероксополиоксометаллатов // *Катализ в пром-сти.* 2006. Т. 5. С. 12–23. <https://www.elibrary.ru/jwixrp>
- [11] *Холдеева О. А., Трухан Н. Н.* Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 5. С. 460–482. <https://www.elibrary.ru/hsrkll> [*Kholdeeva O. A., Trukhan N. N.* Mesoporous titanium silicates as catalysts for the liquid-phase selective oxidation of organic compounds // *Russ. Chem. Rev.* 2006. T. 75. N 5. P. 411–432. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH001210>; <https://www.elibrary.ru/ljsbxr>].
- [12] *Додонов В. А., Старостина Т. И., Зиновьева Т. И.* Пероксидные комплексы меди (III) в реакциях низкотемпературного каталитического окисления C–H-связей в углеводородах // *Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского.* 2008. Т. 2. С. 46–53. <https://www.elibrary.ru/ujxnch>
- [13] *Liotta L. F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librando V.* Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162. P. 588–606. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.115>
- [14] *Centi G., Perathoner S.* Remediation of water contamination using catalytic technologies // *Appl. Catal. B.* 2003. N 41. P. 15–29. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00198-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00198-4)
- [15] *Намвунде А. Ш., Перешивко О. П., Конькова Т. В., Либерман Е. Ю.* Жидкофазное каталитическое окисление щавелевой кислоты // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2009. Т. 23. № 10. С. 28–32. <https://www.elibrary.ru/rahjnj>
- [16] *Таран О. П., Аюшеев А. Б., Огородникова О. Л., Просвирина И. П., Исупова Л. А.* Перовскитоподобные катализаторы типа LaBO₃ (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) для глубокого жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода // *Журн. сиб. федер. ун-та. Сер. Химия.* 2013. Т. 6. № 3. С. 266–285. <https://www.elibrary.ru/rbsoqd>
- [17] *Yang B., Zhou P., Cheng X., Li H., Huo X., Zhang Y.* Simultaneous removal of methylene blue and total dissolved copper in zero-valent iron/H₂O₂ Fenton system: Kinetics, mechanism and degradation pathway // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 555. P. 383–393. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.071>

- [18] *Su S., Liu Y., Liu X., Jin W., Zhao Y.* Transformation pathway and degradation mechanism of methylene blue through b-FeOOH@GO catalyzed photo-Fenton-like system // *Chemosphere*. 2019. V. 218. P. 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.098>
- [19] *Wang Q., Tian S., Ning P.* Degradation mechanism of methylene blue in a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by ferrocene // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 643–649. <https://doi.org/10.1021/ie403402q>
- [20] *Сычев А. Я., Исак В. Г.* Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O₂, H₂O₂ и окисление органических субстратов // *Успехи химии*. 1995. Т. 75. № 12. С. 1183–1209 [*Sychev A. Y., Isak V. G.* Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates // *Russ. Chem. Rev.* 1995. V. 64. N 12. P. 1105–1129. <https://doi.org/10.1070/RC1995v064n12ABEH000195>; <https://www.elibrary.ru/ywavho>].
- [21] *Савиных Д. С., Конькова Т. В., Либерман Е. Ю., Почиталкина И. А., Перешишко О. П.* Синтез и исследование катализаторов для жидкофазного окисления органических веществ // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2008. Т. 22. № 9. С. 87–91. <https://www.elibrary.ru/qzvnvx>
- [22] *Брянская А. В., Таран О. П., Аюшеев А. Б., Пельтек С. Е., Пармон В. Н.* Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и реимидации окружающей среды // Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. С. 262–270. <https://www.elibrary.ru/rztghf>
- [23] *Tehrani-Baghaa A. R., Gharagozloub M., Emamib F.* Catalytic wet peroxide oxidation of a reactive dye by magnetic copper ferrite nanoparticles // *J. Env. Chem. Eng.* 2016. V. 4. P. 1530–1536. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.014>
-