

Каталитическая окислительная деструкция красителя азорубина в сточных водах

© 2021. Т. В. Конькова, д. т. н., профессор,
И. С. Белкина, аспирант,
А. Д. Стоянова, к. т. н., ст. преподаватель,
В. А. Колесников, д. т. н., профессор,
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125480, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
e-mail: kontat@list.ru

Исследована каталитическая активность кобальтсодержащих катализаторов типа Фентона на различных носителях (оксид алюминия, оксид кремния, цеолит, слоистый алюмосиликат) в процессе окислительной деструкции красителя азорубина пероксидом водорода в сточных водах. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что кобальт на поверхности катализаторов находится в двухвалентном состоянии, но в различных формах (CoAl_2O_4 , CoO , Co_2SiO_4 и в виде иона). Все катализаторы проявили высокую активность в деструкции красителя за исключением Co/SiO_2 , что обусловлено образованием фазы силиката кобальта. Он проявил также минимальную устойчивость к вымыванию активного компонента в раствор. Максимальную стабильность имеют катализаторы, в которых Co представлен в форме CoAl_2O_4 , при этом концентрация ионов кобальта, вымываемых в раствор, в нейтральной среде не превышала предельно допустимой. Катализатор $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ является перспективным материалом для обезвреживания сточных вод, содержащих органические красители.

Ключевые слова: катализаторы типа Фентона, окислительная деструкция, красители, сточные воды, азорубин.

Catalytic oxidative degradation of the azorubine dye in wastewater

© 2021. T. V. Kon'kova ORCID: 0000-0002-7151-6317, I. S. Belkina ORCID: 0000-0001-8072-6968,
A. D. Stoyanova ORCID: 0000-0001-6749-1770, V. A. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-3965-4728,
Mendelev University of Chemical Technology,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,
e-mail: kontat@list.ru

The catalytic activity and resistance to leaching of the active component into a solution of Co-containing Fenton-type catalysts on carriers was investigated in the process of oxidative degradation of organic dyes with hydrogen peroxide in wastewater on the example of azorubin. Aluminum oxide, silicon oxide, zeolite, and natural montmorillonite were used as carriers. The XPS established that the cobalt on the surface of the catalysts is in a divalent state, but in the different forms: CoAl_2O_4 , CoO , Co_2SiO_4 and in the form of an ion, as evidenced by the binding energy of $\text{Co}2p$, equal to 781.7–782.3 eV. All catalysts showed high activity in the destruction of the dye in an acidic medium, with the exception of Co/SiO_2 , which is due to the formation of the cobalt silicate phase. With an increase in the pH of the solution, the degree of discoloration of azorubin in the presence of all catalysts decreases except CoNaY , which is due to a decrease in the oxidative potential of OH radicals in an alkaline medium. The activity of the CoNaY catalyst is practically insensitive to the pH of the solution, which is associated with the formation of perox compounds on the surface of the catalyst that can oxidize the adsorbed dye. The leaching of cobalt ions into the solution from the catalyst surface is inversely proportional to the increase in pH. The maximum stability was shown by catalysts in which cobalt is presented in the form of CoAl_2O_4 , while the concentration of Co^{2+} leached into solution in a neutral medium was 0.05 mg/L, which did not exceed the maximum permissible concentration. During 10 repeated cycles of the $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ catalyst, the degree of discoloration of the dye solution was 89–92%, while the total loss of the active component in the solution during this time did not exceed 0.5 wt.%. The presented catalyst is a promising material for the neutralization of wastewater containing organic dyes.

Keywords: Fenton-type catalysts, oxidative destruction, dyes, wastewater, azorubine.

Загрязнение воды красителями является серьёзной экологической проблемой и требует внимания, поскольку солнечный свет не проходит через такую воду, что снижает интенсивность фотосинтеза. Кроме того, многие красители токсичны для животных и растений, обитающих в воде. Азурubin – это органический моноазокраситель, широко используемый в пищевой, фармацевтической, косметической промышленности. В работах [1, 2] выявлено негативное действие азурбина на крыс, а именно, влияние на липидный профиль и увеличение биомаркеров окислительного стресса, гепатотоксичность и онкогенез печени. Для удаления органических примесей и азурбина, в том числе из сточных вод, описано несколько основных методов: адсорбционный [3–5], электрохимический [6] и каталитический [7–9]. Каталитическая окислительная деструкция красителей и других органических веществ в сточных водах с помощью катализаторов типа Фентона, содержащих соединения переходных металлов, в присутствии которых образуется высокоэффективный окислитель – OH⁻-радикалы из пероксида водорода, является перспективным методом очистки. Развитие подобных технологий сдерживается отсутствием катализаторов, устойчивых к выщелачиванию активных компонентов в воду в процессе окислительной деструкции. В периодической литературе имеется значительное количество работ на тему каталитической деструкции органических красителей, однако вопрос устойчивости катализаторов и вторичного загрязнения очищаемой воды ионами переходного металла обычно остаётся за рамками исследований [10–16]. Разработка стабильных катализаторов и соответственно технологий обезвреживания сточных вод, содержащих органические красители, остаётся на сегодняшний день актуальной задачей.

Целью данной работы являлся синтез катализаторов, а также анализ их активности и устойчивости в процессе окислительной деструкции красителя азурбина в промышленных сточных водах.

Объекты и методы исследования

Каталитическую деструкцию красителя осуществляли в присутствии кобальтсодержащих нанесённых катализаторов. Носителями служили γ -Al₂O₃, силикагель, слоистый алюмосиликат монтмориллонит и цеолит. Катализаторы были получены различными способами. Co/Al₂O₃ и Co/SiO₂ синтезировали пропиткой

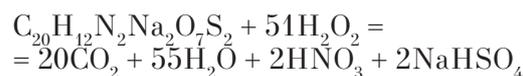
по влагоёмкости гранулированных носителей 0,5М раствором Co(NO₃)₂, с последующей сушкой и прокаливанием при 600 °С. Катализаторы на основе цеолитов CoNaY получали методом ионного обмена высококремнистого цеолита NaY с молярным соотношением SiO₂/Al₂O₃, равным 4,8–4,9. Ионный обмен осуществляли при 80 °С, в соотношении объёмов твёрдой (Т) и жидкой (Ж) фаз Т : Ж = 1 : 10 из 0,1М раствора Co(NO₃)₂, прокаливанием при 500 °С. Катализаторы на основе природного монтмориллонита Co/ММТ получали методом пилларирования по методике, описанной в [17]. Содержание монтмориллонита в природном образце составляло 90–95%. Кобальт вводили в монтмориллонит в виде полигидроксикомплексов с алюминием. После ионного обмена образец подвергали сушке при комнатной температуре и прокаливали при 500 °С.

Пористую структуру катализаторов (удельную поверхность $S_{уд}$, суммарный объём пор V_{Σ} , объём микропор $V_{микро}$ и диаметр пор D) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при -196 °С на приборе Nova 1200 e. Перед измерением изотерм адсорбции образцы активировали при 300 °С в вакууме.

Содержание кобальта в катализаторах определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью INCA ENERGY анализатора в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева на базе РХТУ.

Состояние кобальта в поверхностном слое анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на SPECS спектрометре.

Окислительную деструкцию азурбина в присутствии синтезированных катализаторов с помощью пероксида водорода проводили при 60 °С, в интервале рН от 3 до 9, концентрации красителя 20 мг/л и содержании катализатора 5 г/л. Об эффективности процесса судили по обесцвечиванию раствора вследствие разрушения азогруппы и снижению его оптической плотности при длине волны 517 нм на спектрофотометре СФ-2000. Количество пероксида водорода, добавляемое в систему, было трёхкратным в соответствии со стехиометрическим и необходимым для полного окисления азурбина до диоксида углерода и воды по реакции:



Процесс обесцвечивания осуществляли в течение 2 ч. Устойчивость катализаторов

в отношении вымывания кобальта в раствор определяли на основании концентрации ионов кобальта в растворе после катализа атомно-абсорбционным методом с помощью спектрометра Kvant AFA.

Результаты и обсуждение

Результаты низкотемпературной адсорбции азота свидетельствуют, что все катализаторы обладают развитой пористой структурой (рис. 1, табл. 1).

Максимальную удельную поверхность имеют катализаторы на основе цеолита и силикагеля, при этом цеолиты обладают практически микропористой структурой. Доля транспортных пор CoNaY не превышает 10% от общего сорбционного объёма пор, в то время, как у Co/SiO₂ катализатора микропоры отсутствуют. У Co/Al₂O₃ катализатора также присутствуют только мезопоры. Co/MMT имеет в своей структуре набор как микропор, так и мезопор. Размер пор у образцов практически соизмерим и находится в интервале от 3,8 до 6,6 нм.

По данным энергодисперсионной спектроскопии содержание активного компонента кобальта во всех катализаторах почти одинаково и составляет порядка 1 масс.% за исключением катализатора на основе цеолита, в нём содержание активного компонента составляет 3,1 масс.%.

Согласно РФЭС (табл. 2) и принимая во внимание литературные данные [18–22], кобальт в поверхностном слое всех образцов находится в двухвалентном состоянии. Значение энергии связи Co2р для образцов Co/Al₂O₃ и Co/SiO₂ максимально, что характерно для кобальта в составе алюмината CoAl₂O₄ со структурой шпинели и силиката Co₂SiO₄. Значение энергии связи кобальта на поверхности ММТ составляет 781,9 эВ, что свидетельствует о том, что часть его может присутствовать в составе оксида.

В цеолитном катализаторе, полученном методом ионного обмена, значение энергии связи Co2р равно 781,7 эВ, что также характерно для кобальта в состоянии Co²⁺. Можно предположить, что в цеолите кобальт находится

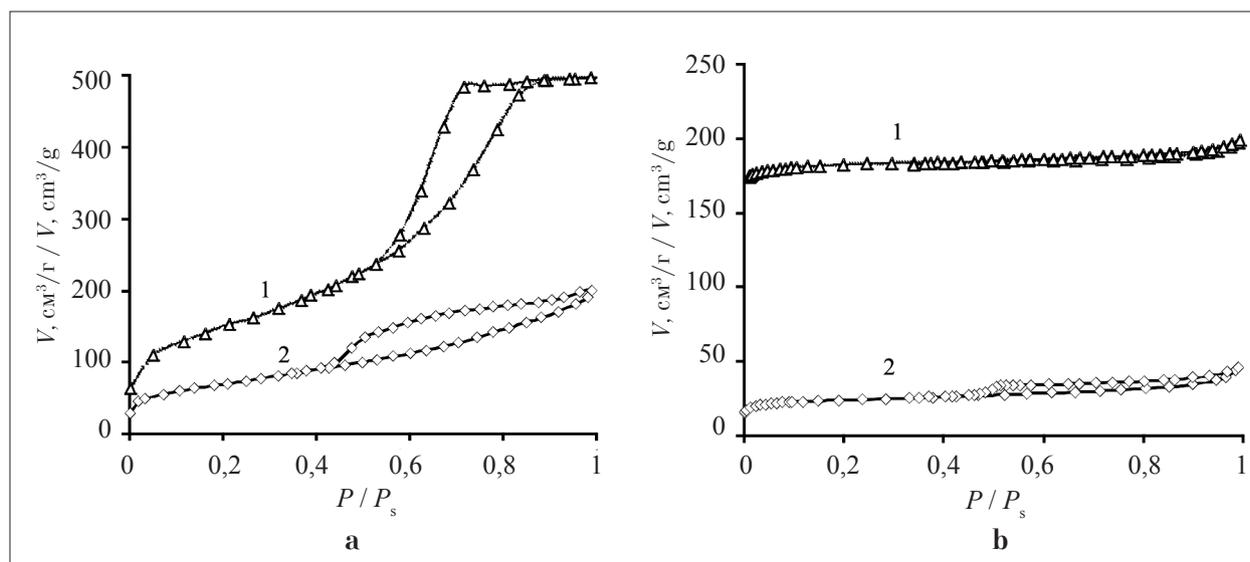


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на поверхности катализаторов:

a) 1 – Co/SiO₂, 2 – Co/Al₂O₃; b) 1 – CoNaY, 2 – Co/MMT
 Fig. 1. Isotherms of nitrogen adsorption-desorption on catalysts:
 a) 1 – Co/SiO₂, 2 – Co/Al₂O₃; b) 1 – CoNaY, 2 – Co/MMT

Таблица 1 / Table 1

Характеристики пористой структуры катализаторов
 Characteristics of the porous structure of the catalysts

Образец Sample	C_{Co} масс.% / wt. %	$S_{\text{вл.}}^{\text{уд.}}, \text{m}^2/\text{g}$ $S_{\text{сп.}}^{\text{уд.}}, \text{m}^2/\text{g}$	V_{Σ} $\text{cm}^3/\text{g} / \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{микро}}, \text{cm}^3/\text{g}$ $V_{\text{микро}}, \text{cm}^3/\text{g}$	D нм / nm
Co/MMT	1,4	411,1	0,083	0,063	4,0
Co/Al ₂ O ₃	1,0	188,3	0,357	0	3,6; 6,6
Co/SiO ₂	1,0	518,2	0,772	0	5,8
CoNaY	3,1	533,4	0,303	0,284	3,8

Таблица 2 / Table 2

Результаты анализа поверхности катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Results of analysis of the catalyst surface by X-ray photoelectron spectroscopy

Образец / Sample	Al2p	Si2p	O1s	Co2p
Co/MMT	74,8	102,9	532,3	781,9
Co/SiO ₂	0	102,9	532,3	782,3
Co/Al ₂ O ₃	74,5	0	532,4	782,2
3.5CoNaY	74,6	102,8	532,1	781,7

Таблица 3 / Table 3

Активность и устойчивость катализаторов к вымыванию активного компонента в раствор в зависимости от pH / Activity and resistance of the catalysts to leaching of their active component into solution in dependence on pH

Образец Sample	pH 3,0			pH 6,0			pH 9,0		
	X, %	C _{Co} , мг/л mg/L	Co _{выщ.} , Co _{leach} , %	X, %	C _{Co} , мг/л mg/L	Co _{выщ.} , Co _{leach} , %	X, %	C _{Co} , мг/л mg/L	Co _{выщ.} , Co _{leach} , %
Co/MMT	82,7	3,56	5,09	10,1	1,29	1,84	0	0,17	0,24
Co/SiO ₂	24,0	19,92	39,84	4,2	1,39	2,78	0	0,13	0,26
Co/Al ₂ O ₃	93,2	0,18	0,36	90,3	0,05	0,10	60,4	0,03	0,06
CoNaY	95,0	24,38	13,93	96,1	0,62	0,35	93,7	0,27	0,15

Примечание: X – степень обесцвечивания раствора азорубина, C_{Co} – концентрация ионов кобальта в растворе после катализа, Co_{выщ.} – степень выщелачивания ионов кобальта в раствор с поверхности катализатора.

Note: X – degree of discoloration of the azorubine solution, C_{Co} – the cobalt concentration in the solution, Co_{leach} – the degree of the cobalt leaching into the solution.

ся преимущественно в виде иона, в то время не исключено, что он присутствует в кислородном окружении в виде оксида. Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными, а именно, что кобальт в оксидном состоянии имеет меньшую энергию связи, чем в составе шпинели или силиката. Значения энергии связи алюминия Al2p, кремния Si2p и кислорода O1s варьируют в меньшей степени.

Сравнительный анализ данных активности и стабильности катализаторов в зависимости от типа носителя (табл. 3) показал, что определяющим фактором является природа носителя, текстурные характеристики не оказывают существенного влияния. Наименее активным и устойчивым к выщелачиванию кобальта в раствор во всём интервале pH показал себя катализатор на основе оксида кремния, несмотря на высокую удельную поверхность. Конверсия азорубина в кислой среде не превышала 30%, а в нейтральной 10%, в щелочной среде равна нулю, в то же время выщелачивание активного компонента в раствор было существенным. Низкая активность и устойчивость к выщелачиванию ионов кобальта в раствор обусловлены образованием фазы силиката кобальта.

При увеличении pH раствора от 4 до 9 степень обесцвечивания азорубина в при-

сутствии Co/Al₂O₃ катализатора снизилась на 32,8%, при этом уменьшилась степень выщелачивания кобальта из катализатора в раствор. В щелочной среде и близкой к нейтральной концентрация Co²⁺ в растворе не превышала предельно допустимую. Очевидно, что образование алюмината кобальта способствует более прочному фиксированию активного компонента на поверхности носителя.

Активность катализаторов на основе высококремнистых цеолитов типа Y соизмерима с катализаторами на основе оксида алюминия, кроме того, она остаётся почти постоянной в широком интервале pH. В свою очередь, недостатком этих катализаторов является низкая устойчивость к выщелачиванию кобальта в раствор, что связано с присутствием кобальта в форме иона в полостях цеолита.

Катализатор Co/MMT проявил активность только в кислой среде, в нейтральной и щелочной активности крайне низка, что обусловлено присутствием фазы силиката кобальта наряду с алюминатной и оксидной. Устойчивость катализатора к вымыванию кобальта также невысока.

Окислительная деструкция органических веществ в водных растворах может происходить по двум механизмам. Первый механизм – когда OH⁻-радикалы, образуемые на поверхности катализатора, вступают во взаимодействие

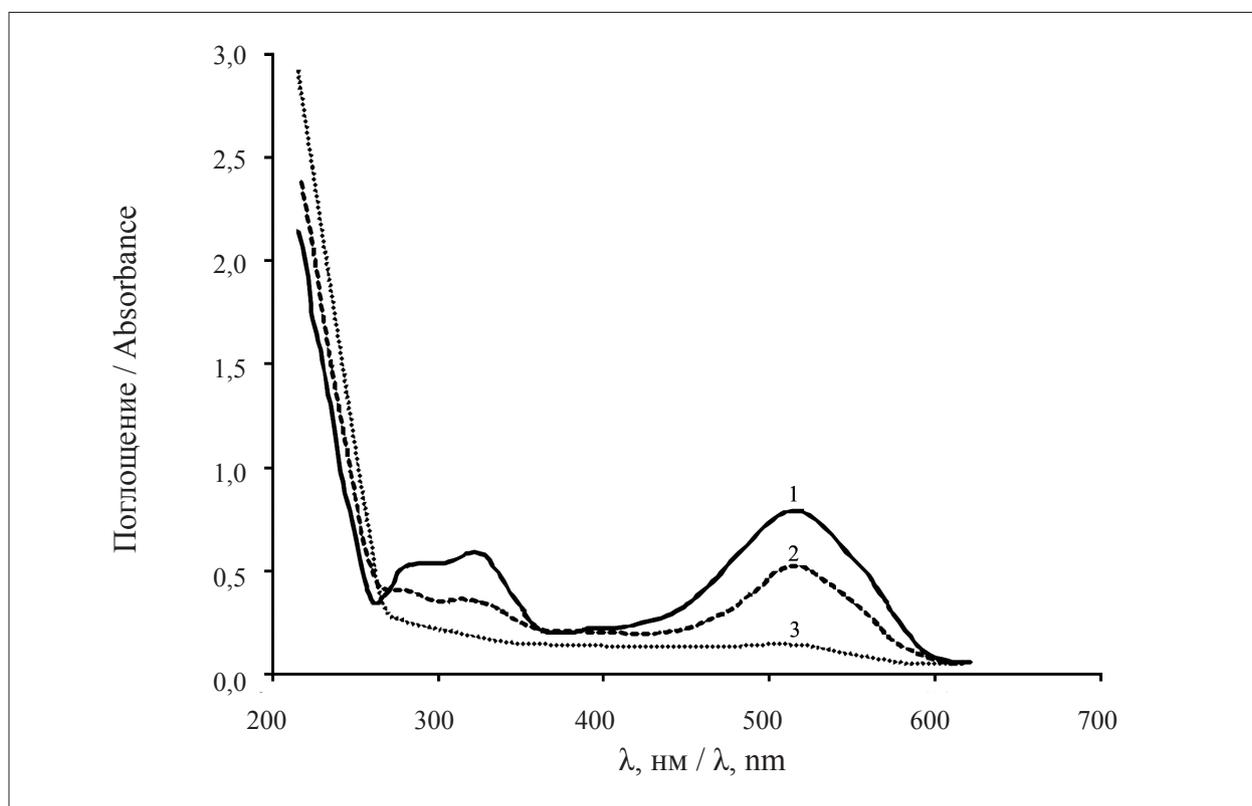


Рис. 2. Электронные спектры поглощения раствора азорубина в процессе катализа: 1 – исходный раствор, 2 – раствор через 45 мин катализа, 3 – раствор через два часа катализа
Fig. 2. Electronic absorption spectrum of the azorubine solution during catalysis: 1 – original solution, 2 – solution after 45 min of catalysis, 3 – solution after 120 min of catalysis

с органическими веществами в растворе, при этом окислительный потенциал OH^- -радикалов снижается при повышении pH раствора. При втором механизме окисление органических веществ может осуществляться пероксосоединениями переходных металлов на поверхности катализатора. В щелочной среде окисление красителя на цеолитных катализаторах протекает преимущественно по второму механизму, поскольку, кобальт в ионной форме обладает наибольшей реакционной способностью к образованию пероксосоединений. Этим и объясняется высокая активность цеолитных катализаторов при pH 9.

Анализ спектров поглощения раствора азорубина (рис. 2) показал, что в процессе катализа в первую очередь поддаются разрушению азогруппа и нафталиновые кольца, через два часа контакта пики поглощения в областях длин волн 517 и 322 нм, соответственно, практически отсутствуют.

Концентрация полупродуктов окислительной деструкции, а именно низших карбоновых кислот (уксусной, муравьиной, щавелевой), имеющих полосы поглощения в диапазоне 200–280 нм, возрастает в про-

цессе катализа и не снижается в исследуемом временном интервале. Для полной очистки сточных вод от красителей после стадии обезвреживания токсичных органических соединений (в течение не более 2 ч), раствор следует подвергнуть биологической очистке.

Проведённые циклические испытания показали, что в течение не менее 10 циклов работы $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора степень обесцвечивания раствора красителя составила 89–92%, при этом суммарная потеря активного компонента в раствор за это время не превышала 0,5 масс. %.

Заключение

Установлена зависимость между формой активного компонента, составом и пористой структурой носителя, а также активностью и стабильностью катализаторов типа Фентона в водных средах в широком диапазоне pH. Кобальт на поверхности носителей находится в двухвалентном состоянии в ионной форме, а также в виде оксида, алюмината или силиката. Все формы Co каталитически активны в процессе Фентона, за исключением силиката.

Катализатор, содержащий кобальт в форме CoAl_2O_4 , наиболее устойчив к выщелачиванию активного компонента в раствор во время катализа и может рассматриваться как перспективный материал для очистки сточных вод от органических красителей.

References

1. Amin K.A., Abdel Hameid H., Abd Elsttar A.H. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats // *Food and Chemical Toxicology*. 2010. V. 48. P. 2994–2999. doi: 10.1016/j.fct.2010.07.039
2. Al Reza S., Hasan M., Hossain I., Zubair A. Study of a common azo food dye in mice model: Toxicity reports and its relation to carcinogenicity // *Food Science and Nutrition*. 2019. V. 7. P. 667–677. doi: 10.1002/fsn3.906
3. Ali I., Kon'kova T., Kasianov V., Rysev A., Panglisch S., Mbianda X.Y., Habila M.A., AlMasoud N. Preparation and characterization of nano-structured modified montmorillonite for dioxidine antibacterial drug removal in water // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 331. Article No. 115770. doi: 10.1016/j.molliq.2021.115770
4. Malviya A., Kaur D. Removal of toxic azo dyes from wastewater using bottom ash - equilibrium isothermal modeling, orient // *Journal of Chemistry*. 2012. V. 28 (2). P. 955–961. doi: 10.13005/ojc/280242
5. Razzaghi-Asl N., Nasehi P. Removal of hazardous heterocyclic dyes from aqueous solutions with ZnO adsorbent // *International Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2013. V. 2. P. 9–22.
6. Barrera H., Cruz-Olivares J., Frontana-Urbe B.A., Gómez-Díaz A., Reyes-Romero P.G. Electro-oxidation–plasma treatment for azo dye carmoisine (acid red 14) in an aqueous solution // *Materials*. 2020. V. 13. Article No. 1463. doi: 10.3390/ma13061463
7. Elami D., Seyyedi K. Removing of carmoisine dye pollutant from contaminated waters by photocatalytic method using a thin film fixed bed reactor // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2020. V. 55. P. 193–208. doi: 10.1080/10934529.2019.1673089
8. Alekhina M.B., Khabirova K.A., Kon'kova T.V., Prosvirin I.P. Y-type zeolites for the catalytic oxidative degradation of organic azo dyes in wastewater // *Kinetics and Catalysis*. 2017. V. 58. No. 5. P. 506–512. doi: 10.1134/S0023158417050019
9. Sohrabi M.R., Khavaran A., Shariati S., Shariati S. Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design // *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. V. 10. P. S3523–S3531. doi: 10.1016/j.arabjc.2014.02.019
10. Sreeja P.H., Sosamony K.J. A comparative study of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton process for textile wastewater treatment // *Procedia Technology*. 2016. V. 24. P. 217–223. doi: 10.1016/j.protcy.2016.05.065
11. Navalon S., Alvaro M., Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 99. No. 1–2. P. 1–26. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.07.006
12. Ali I., Alharbi O.M.L., Alothman Z.A., Badjah A.Y. Kinetics, thermodynamics and modeling of amido black dye photo-degradation in water using Co/TiO₂ nanoparticles // *Photochem. and Photobiol*. 2018. V. 94. P. 935–941. doi: 10.1111/php.12937
13. Galeano L.A., Gil A., Vicente M.A. Strategies for immobilization of manganese on natural clays: catalytic activity in the CWPO of methyl orange // *Applied Catalysis B*. 2011. V. 104. P. 252–260. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.03.023
14. Khataee A., Salahpour F., Fathinia M., Seyyedi B., Vahid B. Iron rich laterite soil with mesoporous structure for heterogeneous Fenton-like degradation of an azo dye under visible light // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 26. P. 129–135. doi: 10.1016/j.jiec.2014.11.024
15. Babaei A.A., Kakavandi B., Rafieede M., Kalantarhormizi F., Purkara I., Purkaram I., Ahmadi E., Esmaeili S. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. V. 56. P. 163–174. doi: 10.1016/j.jiec.2017.07.009
16. Lan H., Wang A., Liu R., Liu H., Qu J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber // *J. of Hazard. Mater*. 2015. V. 285. P. 167–172. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.057
17. Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Rysev A.P. Synthesis of Co-containing aluminosilicates with a microporous layered columnar structure from montmorillonite clays // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2013. V. 87. No. 10. P. 1762–1766. doi: 10.1134/S0036024413100105
18. Srisawad N., Chaitree W., Mekasuwandumrong O., Praserttham P., Panpranot J. Formation of CoAl₂O₄ nanoparticles via low-temperature solid-state reaction of fine gibbsite and cobalt precursor // *Journal of Nanomaterials*. 2012. V. 2012. P. 1–8. doi: 10.1155/2012/108369
19. Kaddouri A., Mazzocchia C. A study of the influence of the synthesis condition upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming // *Catalysis Communication*. 2004. V. 5. P. 339–345. doi: 10.1016/j.catcom.2004.03.008
20. Coulter K.E., Sault A.G. Effects of activation on the surface properties of silica-supported cobalt catalysts // *Journal of Catalysis*. 1995. V. 154. P. 56–64. doi: 10.1006/jcat.1995.1146
21. Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Prosvirin I.P., Skornikova S.A. Cobalt containing catalysts based on Al₂O₃ for the oxidative destruction of organic dyes in the aqueous phase // *Kinetics and catalysis*. 2015. V. 56. No. 2. P. 206–211. doi: 10.1134/S0023158415020056
22. Tang Q., Zhang Q., Wang P., Wang Y., Wan H. Characterizations of cobalt oxide nanoparticles within waujasite zeolites and the formation of metallic cobalt // *Chemical Materials*. 2004. V. 16. P. 1967–1976. doi: 10.1021/cm030626z