

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

С быстрым развитием индустриализации происходит все большее загрязнение окружающей среды, вызванное непрекращающимся выбросом токсичных веществ в воду, особенно в развивающихся и слаборазвитых странах. Различные загрязнители сточных и грунтовых вод, рек, такие как промышленные красители, фармацевтические препараты и агрохимикаты способны непосредственно, либо косвенно воздействовать на живые организмы [1].

Разработаны различные методы для очистки загрязненной воды. Среди них большой потенциал для преобразования органических загрязнителей в более мелкие фрагменты продемонстрировал процесс Фентона. Данный процесс является одним из наиболее экономически выгодных методов [2]. В процессе Фентона при очистке вод образуются высокоактивные гидроксильные радикалы при каталитическом взаимодействии ионов некоторых переходных металлов с пероксидом водорода.

Одним из переходных металлов, который обладает активностью в процессе Фентона, является кобальт [3]. Кобальт служит катализатором для получения углеродных нанотрубок и нановолокон, который остается в составе продукта. Целью настоящей работы было исследование возможности использования кобальтсодержащих углеродных наноматериалов в качестве катализаторов для деструкции органических загрязнителей в сточных водах. Содержание кобальта в углеродных нанотрубках и нановолокнах составляет порядка 2 мас. %.

Текстурные характеристики образцов нановолокон и нанотрубок рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельную поверхность  $S_{уд}$  образцов рассчитывали методом БЭТ, объем микропор  $V_{ми}$  – t-методом. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор  $V_{\Sigma}$  определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Средний диаметр мезопор  $D_{ме}$  – методом ВЖН по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили

активацию образцов при 300 °С и остаточном давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 4 часов.

Каталитическую активность образцов исследовали в реакции окисления органического моноазокрасителя кармуазина пероксидом водорода в водном растворе. Об активности катализаторов судили по обесцвечиванию раствора красителя (конверсия кармуазина) за счет разрушения хромофорной азогруппы и уменьшению оптической плотности раствора при длине волны 517 нм с помощью спектрофотометра Spekol 1500 UV-VIS (Analytik Jena AJ, Германия). Начальная концентрация кармуазина в растворе составляла 23,4 мг/л, содержание катализатора – 1 г/л, количество пероксида водорода с концентрацией 3 мас.% было трехкратным по сравнению со стехиометрическим для полного окисления кармуазина. Температура опыта – 50 °С, значение рН раствора, равное 6. Стабильность катализаторов оценивали по степени вымывания активного компонента в раствор. Анализ содержания ионов кобальта в растворе после проведения каталитического окисления проводили атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (Кортэк, Россия) в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Представленные на рисунке 1, 2 и таблице 1 данные свидетельствуют, что углеродные трубки и волокна обладают нанопористой структурой, причем преобладают преимущественно мезопоры, количество микропор в материалах не превышает 5 % от суммарного сорбционного объема. Диаметр мезопор нанотрубок находится в широком интервале и средний диаметр составляет 50,6 нм. Средний диаметр пор нановолокон находится в узком интервале 3,3-4,1 нм.

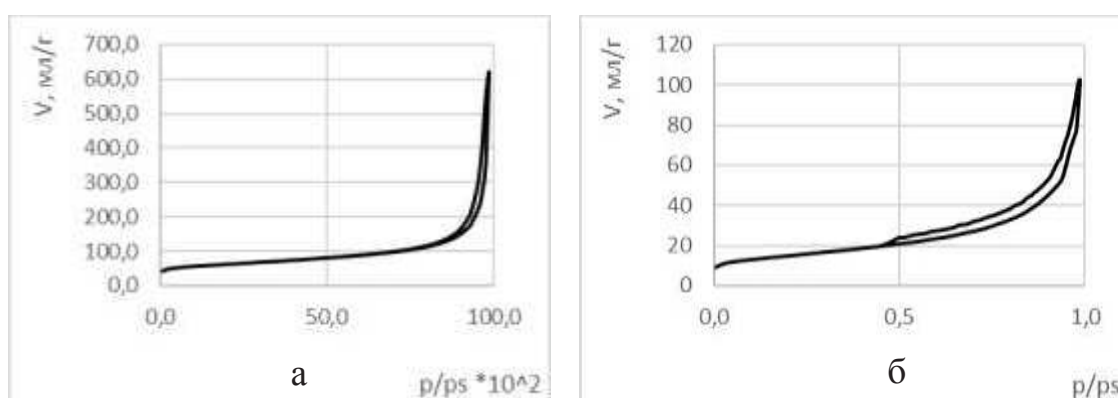


Рисунок 1 - Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на: а – нанотрубках, б – нановолокнах

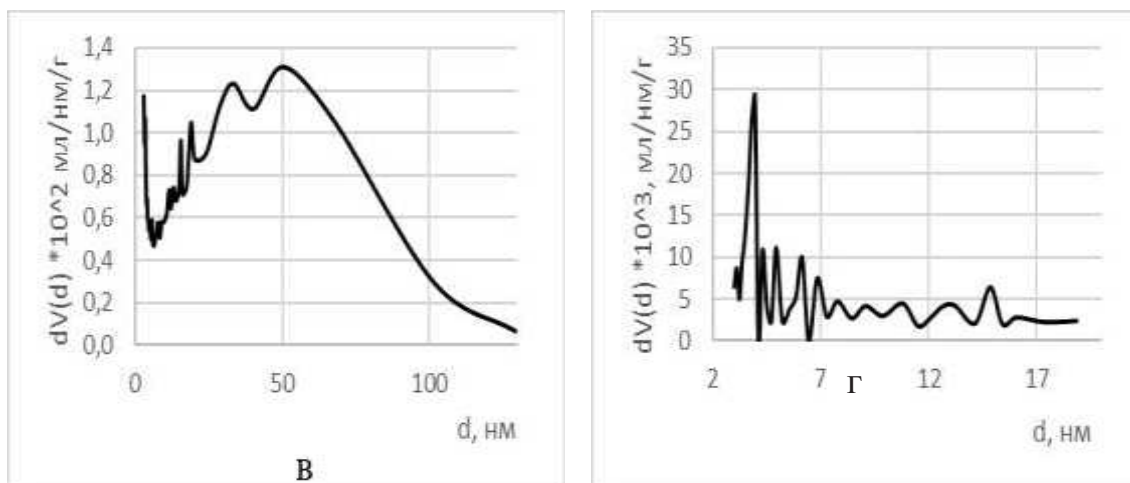


Рисунок 2 - Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам: в – нанотрубок, г – нановолокон

Таблица 1 - Текстульные характеристики углеродных наноматериалов

Образец	$S_{уд}$ , $м^2/г$	$V_{ми}$ , $см^3$ /г	$V_{\Sigma 3}$ , $см^3$ /г	$D_{ме}$ , нм
Нанотрубки	208,2	0,035	0,963	50,6
Нановолокна	51,1	0,004	0,159	3,94

Результаты свидетельствуют, что очистка раствора от красителя происходит преимущественно за счет адсорбции красителя на поверхности материалов, причем независимо от текстурных характеристик степень очистки не превышала 51% (таблица 2). При добавлении пероксида водорода в систему существенного изменения в концентрации красителя не наблюдалось, что свидетельствует о низкой активности катализаторов.

Стабильность систем в отношении вымывания активного компонента в раствор была на высоком уровне. Концентрация ионов кобальта в водной фазе после реакции окисления красителя в обоих случаях не превысила нормы ПДК. Степень вымывания ионов кобальта была существенно ниже 1 % для всех катализаторов.

Таблица 2 - Адсорбционные и каталитические свойства углеродных наноматериалов

Образец	Степень очистки раствора в результате адсорбции, %	Степень очистки раствора в результате адсорбции и катализа, %	Степень вымывания ионов кобальта, %
Нанотрубки	51	55	0,10
Нановолокна	43	49	0,15

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что кобальт в составе углеродных наноматериалов присутствует в неактивной форме, либо в местах не доступных для пероксида водорода. Таким образом, данные материалы могут использоваться только в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от органических красителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1.Cheng M., Lai C., Liu Y., Zeng G., Huang D., Zhang C., Xiong W. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis / *Coordination Chemistry Reviews*. – 2018. – V. 368. – P. 80-92.
- 2.Wang N., Zheng T., Zhang G., Wang P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment / *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. – V. 4. – №. 1. – P. 762-787.
- 3.Kon'kova T.V., Prosvirin I.P., Alekhina M.B., Skornikova S.A. Cobalt-containing catalysts based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the oxidative destruction of organic dyes in the aqueous phase / *Kinetics and Catalysis*. – 2015. – V. 56. – №. 2. – P. 206-211.